



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ  
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Αριθμ. Πρωτοκ. 525

Ημερομηνία 9-2-11

**ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

**« Μελέτη της προσρόφησης του Χαλκού από εδαφικά υλικά. »**



**ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΑΝΝΟΥΣΗ ΧΡΥΣΑΝΘΗ**

Επιβλέπων : Δημήτρου Ανθούλα

Βόλος, Σεπτέμβριος 2010



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 9486/1  
Ημερ. Εισ.: 04-04-2011  
Δωρεά: Συγγραφέας  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ  
2010  
ANN

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής.

Ακόμα θα ήθελα πολύ θερμά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Νικόλαο Δαναλάτο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια με τη διδασκαλία του.

Επίσης θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και με τις χρήσιμες συμβουλές μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

Θερμά θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Τσακμάκη Φωτεινή για τις χρήσιμες συμβουλές τους και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσαν κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της διατριβής μου.

Τέλος, θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή πνευματική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

« Μελέτη της προσρόφησης του Χαλκού από εδαφικά υλικά»	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	7
1.1 Ζεόλιθος	9
1.1.1 Δομή	9
1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες	10
1.1.3 Χημισμός	11
1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο	12
1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα	13
1.1.6 Χρήσεις Ζεόλιθων	15
1.2 Γκαιτίτης	19
1.3 Χαλκός	20
1.3.1 Εισαγωγή	22
1.3.2 Προέλευση του χαλκού	23
1.3.2α Γεωχημική προέλευση χαλκού	23
1.3.3 Χημική συμπεριφορά	25
1.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού χαλκού	26
1.3.5 Χαλκός στο σύστημα έδαφος- φυτού	27
1.3.5α Ο χαλκός στ θρέψη των φυτών	27
1.3.5β Τροφοπενίες και τοξικότητες Cu στο φυτό	28
1.3.5γ Τα συμπτώματα τοξικής δράσης του Cu στα φυτά	28
1.3.5δ Συγκεντρώσεις του Cu στο έδαφος	29
1.4 Αρχές φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης	30
1.5 Αρχές Φθορισμού ακτίνων X	31
1.6 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης	31
2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	37
2.1 Υλικά προσρόφησης	37
2.1.1 Γκαιτίτης	37
ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ – ΑΝΝΟΥΣΗ ΧΡΥΣΑΝΘΗ	3

2.1.2 Ζεόλιθος	37
2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενάσθαι)	37
2.1.4 Σύστημα II	39
<b>2.2 Διαδικασία πειράματος</b>	<b>39</b>
<b>3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Προσρόφηση χαλκού από τα τέσσερα εδαφοβελτιωτικά</b>	<b>41</b>
<b>3.1. Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin</b>	<b>45</b>
3.1.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin	41
3.1.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Γκαιίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin	45
3.1.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Σύστημα I (Z-G-R) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin	49
3.1.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Σύστημα II (Z-G-Y) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin	53
<b>4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>57</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>59</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η εύρεση μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον αποκατάστασης εδαφών και υδάτων επιβαρυνμένων με Χαλκό (Cu). Για τον σκοπό αυτό ως φυσικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ο Ζεόλιθος, ο Γκαιτίτης και δυο Συστήματα αυτών. Το Σύστημα I(Z-G-R) και το Σύστημα II(Z-G-Y) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από Γκαιτίτη και Ζεόλιθο σε διαφορετικές αναλογίες και κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του Χαλκού (Cu) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έδωσαν τις γραμμικές συναρτήσεις της προσροφούμενης ποσότητας Cu ( $\mu\text{g Cu /g ουσίας}$ ) από κάθε εδαφοβελτιωτικό σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης Cu ( $C_0 = \mu\text{g Cu /ml}$ ) και της συγκέντρωσης στην ισορροπία ( $C = \mu\text{g Cu /ml}$ ). Επίσης έδωσαν τη μέγιστη τιμή προσρόφησης του Cu από κάθε γραμμάριο των ανωτέρων εδαφοβελτιωτικών.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος και γνωρίζοντας στο μέλλον το μέγεθος της ρύπανσης εδαφών ή υδάτων και του ποσού που διατίθεται για την αντικατάστασή τους, μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα και το καταλληλότερο από τα ανωτέρω εδαφοβελτιωτικά για την συγκεκριμένη αποκατάσταση.



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών από διάφορους οργανισμούς (π.χ. ζιζανιοκτόνα) και ανόργανους ρύπους (π.χ. βαρέα μέταλλα) εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους καθώς επηρεάζεται αρνητικά το οικοσύστημα και η δημόσια υγεία.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα εβδομήντα περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $6\text{ g cm}^{-3}$ ), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα είκοσι από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Ο Γκαιτίτης και ο Ζεόλιθος είναι φυσικά υλικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. Ο Γκαιτίτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο Γκαιτίτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Δύο συστήματα Ζεολίθου - Γκαιτίτη που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων από ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κατιόντος, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φυσικά υλικά Γκαιτίτης, Ζεόλιθος, Σύστημα I (Z-G-R) και Σύστημα II (Z-G-Y) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις χαλκού, με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικών σε εδάφη ή ύδατα ρυπασμένων με αυτό.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα είναι φυσικές (ηφαίστεια, πετρώματα) και ανθρωπογενείς (οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία π.χ. τα γεωργικά φάρμακα και τα φωσφορικά λιπάσματα, τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, τα βιομηχανικά απόβλητα και ιδίως των μεταλλουργείων, των χυτηρίων, των εργοστασίων κ.τ.λ.). Κρίνεται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη εφαρμογής μεθόδων για την πρόληψη της ρύπανσης αλλά και μεθόδων για την αποκατάσταση των ήδη ρυπασμένων εδαφών.

Οι μέχρι τώρα γνωστές μέθοδοι για την απομάκρυνση ρύπων και ειδικότερα βαρέων μετάλλων από το έδαφος όπως η μηχανική (απομάκρυνση ρυπασμένου εδάφους), η φυσική (έκπλυση εδάφους), η θερμική (εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών, καύση) και η χημική (εφαρμογή σκευασμάτων που δεσμεύουν ή / και καθιστούν μη επιβλαβή τα μέταλλα) είναι απαγορευτικά ακριβές και επηρεάζουν αρνητικά τη γονιμότητα των εδαφών και κατ' επέκταση την ισορροπία του οικοσυστήματος.

Μια νέα τεχνική φιλική στο περιβάλλον και οικονομική σε σχέση με τις προαναφερθείσες αλλά και εύκολη στην εφαρμογή είναι η φυτοαποκατάσταση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σήμερα από οικονομικά προηγμένες χώρες όπως η Κίνα και οι Η.Π.Α. οι οποίες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα ρύπανσης εδάφους.

Έτσι λοιπόν από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών στράφηκε στην παρασκευή εδαφοβελτιωτικών και στη χρήση φυτικών ειδών, καλλιεργούμενων και ζιζανίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να συσσωρεύουν οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους όπως για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα (Cu, Mn, Cd, Hg, Zn, Se, Cr, As).

Η σημερινή γεωργία στρέφεται στη μείωση των εισροών στο αγροτικό περιβάλλον με τη χρήση μεθόδων και τεχνικών που συμβάλλουν στην αειφορία των φυσικών πόρων, π.χ. του εδάφους. Για το λόγο αυτό γίνεται συστηματική προσπάθεια ενίσχυσης της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης των Καλλιεργειών και της Βιολογικής Γεωργίας.

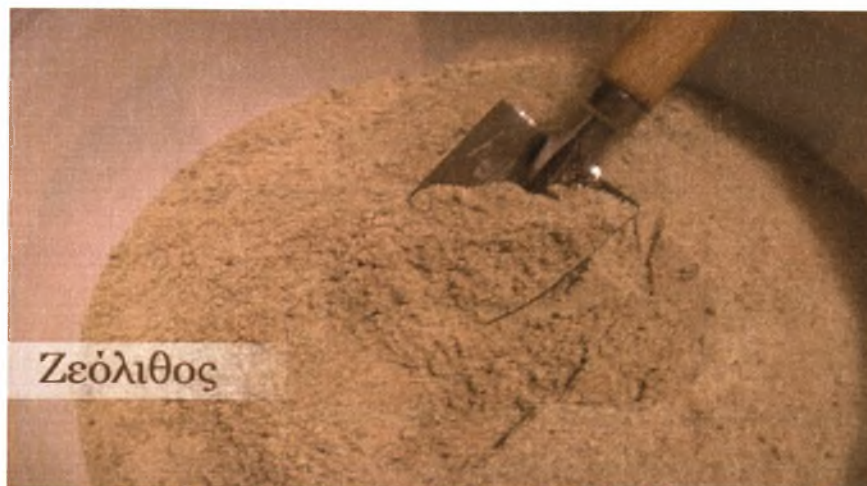
Ο χαλκός (Cu) ανήκει στα βαρέα μέταλλα και χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη Βιολογική Γεωργία για την αντιμετώπιση διαφόρων ασθενειών των φυτών. Επίσης, χρησιμοποιείται σε μικρότερες ποσότητες για την κάλυψη των θρεπτικών αναγκών των φυτών. Τέλος, ο χαλκός είναι μυκητοκτόνο με ευρύ φάσμα δράσης και είναι το κυριότερο μυκητοκτόνο που επιτρέπεται στη Βιολογική Γεωργία.



Εκτός από τη γεωργία και ειδικά από τη Βιολογική Γεωργία, σημαντικό ρόλο στην υψηλή συγκέντρωση χαλκού στο έδαφος παίζει και η βιομηχανία. Για παράδειγμα, τα εργοστάσια παραγωγής χάλκινων καλωδίων, η μεταλλευτική δραστηριότητα (ορυχεία) αλλά και η βιομηχανία παραγωγής χαλκούχων σκευασμάτων (φυτοπροστατευτικών) αποτελούν τις κυριότερες πηγές ρύπανσης. Μεγάλες επίσης συγκεντρώσεις χαλκού εντοπίζονται σε περιοχές με συχνή απόρριψη αστικών λυμάτων (Barcan, 2002; Deluisa et al., 1996; Brun et al., 2001; McGrath et al., 1995; Kunito et al., 2001; Bhogal et al., 2003; Πυριανιάν, 2006).

Επειδή λοιπόν η προστασία των εδαφικών πόρων και κατ' επέκταση του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας αποτελούν μια από τις κύριες προτεραιότητες του σύγχρονου ανθρώπου, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη χρήσης μεθόδων που συμβάλλουν προς την κατεύθυνση αυτή.

## 1.1 Ζεόλιθος



Εικόνα 1.1. Το ορυκτό ζεόλιθος (υπό μορφή πούδρας)

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με πολύ κοντινές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα, που συντίθεται από κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

### 1.1.1 Δομή

Κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο, αποτελείται από ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου περιστοιχιζόμενο από τέσσερα οξυγόνα. Το δομικό πλέγμα των ζεολίθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό,τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $\text{Ca}^{+2}$  με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Αστρίοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια

δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi, G. 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση (όπως νατρόλιθος, mesolite, σολεσίτης, τομσονίτης).
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο (όπως ευλανδίτης, σωλβίτης, brewsterite).
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, γνωστοί ως «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται μόρια νερού και κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi, G. 1985).

### 1.1.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας τους σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr cm<sup>-3</sup> εκτός των πλούσιων σε Ba ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr cm<sup>-3</sup>. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (http<sup>2</sup>).

Η παρουσία των μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων έχει πολύ μεγάλη σημασία. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αερίωδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. τοσμονίτης που απορροφά την αιθυλική και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Η διεργασία αυτή εξαρτάται φυσικά από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Η διαπερατότητα των καναλιών εξαρτάται από το εύρος τους αλλά και από την παρουσία πολλών κατιόντων που μπορούν να φράξουν τα κανάλια, ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το  $K^+$  και το  $Na^+$  τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το  $Ca^{+2}$  αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον σιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους  $Ca^{+2}$  και όχι  $K^+$  (Gottardi, G. 1985).

### 1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο  $Si/Al$ . Τα περισσότερα συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το  $K^+$ , το  $Na^+$  και το  $Ca^{+2}$ , ενώ τα βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται σε μερικούς μόνο ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεολίθων (Kuzvart, M. 1984). Αν και το  $K$  περιέχεται σε πολλούς ζεολίθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ατόμων στον σχηματισμό των ζεολίθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο  $Si/Al$  και προκύπτει από την σχέση  $Na + K + 2Ca = Al$ .

Αντικαταστάσεις των  $Al^{+3}$  από  $Si^{+4}$  στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση  $Al$  για  $Si$  γίνεται όταν ο λόγος  $Si/Al$  τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο γινομονδίνης και ο γονναδίτης είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν  $Si/Al$  που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Τύπου Α έχει συντεθεί με λόγο  $Si/Al = 1$  (Kuzvart, M. 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση  $Al^{+3}$  από  $Si^{+4}$  είναι στον μορδενίτη ο οποίος έχει λόγο  $Si/Al$  περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του

$\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{Al}^{+3}$  από  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  και  $\text{Si}$ . Γίνεται αντικατάσταση επίσης  $\text{Ca}^{+2}$  από  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Η αντικατάσταση αυτή μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωσή τους.

Ο λόγος  $\text{Si}/\text{Al}$  ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσης, δε διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του  $\text{Si}$  και  $\text{Al}$  στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Έχει παρατηρηθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984). Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Οι ζεόλιθοι θεωρούνται ότι ανήκουν στα πυριτικά ορυκτά που απαντούν σε ιζηματογενή πετρώματα και ότι τα ζεολιθικά κοιτάσματα του τύπου αυτού είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από οικονομική άποψη. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως, περιβάλλοντα κατά τη διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

#### 1.1.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

**Ιαπωνία:** για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Σήμερα υπάρχουν 14 εταιρίες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεόλιθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 tn το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

**Η.Π.Α:** Η παραγωγή ζεόλιθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα: στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μέταλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τελευταία έχει ξεκινήσει η χρήση ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart, M. 1984).

**Κούβα:** Έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{Ca}$  αλλά χαμηλή σε  $\text{Na}$ . Χρησιμοποιείται στη γεωργία και τη κτηνοτροφία (Kuzvart, M. 1984).



Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία, και στην Ιταλία. Σε Τουρκία και Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση ζεόλιθων, χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

#### **1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα**

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση κοιτασμάτων ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ πριν από μια δεκαετία περίπου. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους σταθερά αυξανόμενους τομείς, και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ. 1991).

*Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:*

1. Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
2. Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

Οι ζεόλιθοι συναντώνται μέσα σε βαλσατικά πετρώματα, μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

i. Το όρος Όρθρυς όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, στιλβίτης και νατρόλιθος.

ii. Η Δ. Θράκη (Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι στιλβίτη και λαβμονίτη

iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου δομσονίτη

iv. Η Μυτιλήνη και

v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

2. Οι ζεόλιθοι συναντώνται σε τοφφικά υλικά. Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή τους σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης, Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα περιέχουν σε μικρές



ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- *Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος.* Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύονται από σμεκτίτη.

- *Ζεόλιθοι από αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών.* Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου στο Καρλόβασι όπου υπάρχουν τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρί- καφέ- πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάλκιμο, μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγαλύτερες ποσότητες αυθιγενούς K- άστριου και σμεκτίτη.

- *Υπάρχουν ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση.* Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα » Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντώνται είναι μορδενίτης, σιλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του σιλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστιζήματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

- *Συναντώνται ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα.* Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας ένδειξη για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Στις περιοχές που ισχύει το μοντέλο αυτό είναι οι Λευκάδα, Ζάκυνθος, Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, που προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες (πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Ο όρος βιογενές πυρίτιο αναφέρεται στο πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα, οι βελόνες και οι σπόγγοι. Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

Συμπερασματικά οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας για αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνα τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή, δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησης τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

### **1.1.6 Χρήσεις ζεόλιθων**

Δεν θα μπορούσε όμως να μη γίνει αναφορά στην τόσο πολύτιμη χρήση τους. (Dyer A., 1984).

1. *Ως προσθετικά χαρτομάζας.* Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων ήτοι 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.

2. *Ως εδαφοβελτιωτικό.* Περίπου 5.000- 6.000 t ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση τους και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών, για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών, ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, καθώς ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

3. *Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά.* Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών χρωστικών ουσιών

καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατρίουχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική ρύπανση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

4. Στην *κτηνοτροφία*. Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μηρυκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

5. Στις *ιχθυοκαλλιέργειες*. Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μορδενίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας, έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων, αλλά η εφαρμογή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο. Ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα  $\text{Na}^+$  αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει τα ιόντα του αμμωνίου να περάσουν μέσα

από αυτή σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH αφήνοντας πίσω τα ιόντα του  $\text{Na}^+$ . Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

**6. Στον έλεγχο της ρύπανσης.** Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καΐσιου, στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Προβλέπεται ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μορδενίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg  $\text{SO}_2$  / gr ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$ . Η χρήση τους σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

**7. Καθαρισμός υγρών.** Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

**8. Στα οικοδομικά υλικά.** Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους. Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία,

στην επεξεργασία του νερού, του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδο και κάδμιο και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι ενδιαφέρουσες, οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεόλιθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

## 1.2 Γκαιτίτης



Ο γκαιτίτης (εικόνα 1,2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\alpha\text{-FeOOH}$ , ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας ([http<sup>1</sup>](http://)).



Εικόνα 1.2: Ορυκτό του γκαιτίτη

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3 g/cm<sup>3</sup>. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου.

Συναφή ορυκτά με τον γκαιτίτη βάση της κατάταξης του *Strunz* ( [http<sup>2</sup>](http://)) είναι τα παρακάτω:



4/F.06-10	Diaspore	AlO (OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO (OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	Fe <sup>γ-3+</sup> O(OH)
4/F.06-50	Akaganéite	Fe <sup>β-3+</sup> O(OH, Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-70	Manganite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-80	Groutite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-90	Feitknechtite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου. Απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λειμωνίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα) (Foreman and Daniel, 1986).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha$ -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκατατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή την πιθανή τοξικότητα του, παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

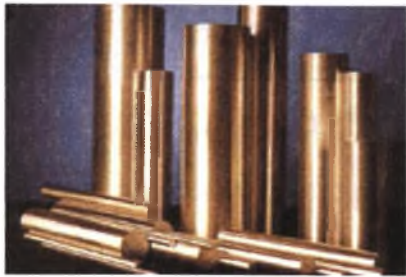
Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με

αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν (Derek and Sparks, 2002).

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Μαρκόπουλος et al, 2004) .

Ο γκαιτίτης αποτελεί παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων( Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας ( Pelino et al, 1995).

### **1.3Χαλκός**



### 1.3.1 Εισαγωγή

Το χημικό στοιχείο Χαλκός (Cu) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Το σύμβολό του είναι το Cu. Σε μεταλλική κατάσταση, ο χαλκός έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και χρώμα κοκκινωπό. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2,5 - 3 στην κλίμακα Mohs), δύστηκτος (σ. τήξεως 1084,6 °C, σημείο βρασμού 2562°C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Δεν εμφανίζει σχιστότητα ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες (Μήτσιος, 2004).

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 5000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

Το όνομά του προκύπτει από το λατινικό *Cuprum*, λέξη η οποία με τη σειρά της προέρχεται από το νησί της Κύπρου, όπου και εξορυσσόταν κατά τη ρωμαϊκή εποχή. Κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης (τα δύο τελευταία είναι ημιπολύτιμοι λίθοι).

Ανευρίσκεται αυτοφυής στη φύση ωστόσο σήμερα τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού είναι είτε περιορισμένα είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, όπως το αποκαλούμενο «Desseminated Copper Ore» στην Μοντάνα και άλλες Πολιτείες των ΗΠΑ (<http://el.wikipedia.org/wiki/ΪξΪ±Ϊ»ΪΪ□□> ).

Στη φύση ο χαλκός σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, από τα οποία ελευθερώνονται σε όξινο περιβάλλον, θειϊκές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή (Μήτσιος, 2004).

### 1.3.2 Προέλευση του χαλκού

#### 1.3.2α Γεωχημική προέλευση χαλκού

Οι ερευνητές Aubert και Pinta (1977), μελέτησαν την περιεκτικότητα ορισμένων πετρωμάτων σε χαλκό. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε χαλκό αντιπροσωπευτικών τύπων πετρωμάτων των ορυκτών, καθώς και στη λιθόσφαιρα, στο φλοιό της γης και στο έδαφος.

**Πίνακας 1: περιεκτικότητα σε χαλκό διαφόρων υλικών. (Adriano, 1986, Kabata και Brummer, 1991; USEPA, 1993). (Μήτσιος, 2004).**

Υλικό	Εύρος περιεκτικότητας σε mg Cu/ kg υλικού	Μέσος όρος περιεκτικότητας σε mg Cu/ kg υλικού
Βασάλτης	30-160	90
Γρανίτης	4-30	15
Πυρόξενοι	10-40	15
Άργιλος	30-150	50
Ηφαιστειογενή πετρώματα	5-20	-
Ασβεστόλιθος	5-20	-
Λιθόσφαιρα	-	70
Φλοιός της γης	24-55	-
Έδαφος	2-100	20-30

#### 1.3.2β Πηγές του χαλκού στο έδαφος

Οι πηγές του χαλκού στο έδαφος είναι:

- Το μητρικό υλικό (π.χ. άργιλος, βασάλτης, γρανίτης, πυρόξενοι).

Η περιεκτικότητα σε χαλκό των βασαλτικών πετρωμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα γρανιτικά πετρώματα ενώ στα ανθρακικά πετρώματα η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι ακόμη χαμηλότερη. Τα βασαλτικά πετρώματα έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό ενώ οι γρανίτες τη χαμηλότερη.

- Τα λιπάσματα και φυτοφάρμακα.

Τα ευεργετικά αποτελέσματα από τη χρησιμοποίηση του πενταένυδρου θεικού χαλκού στη γεωργία παρουσιάστηκαν από τους Grossenbacher (1916) και Floyd (1917) για πρώτη φορά. Μάλιστα ήταν η πρώτη πρακτική πειραματική απόδειξη της

χρησιμοποίησης του χαλκού για την αύξηση της παραγωγής. Τα χημικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία δεν ρυπαίνουν σε αντίθεση με τα μυκητοκτόνα που έχουν σοβαρές επιπτώσεις ρύπανσης.

Η χρήση των μυκητοκτόνων συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό καθώς υπολογίζεται ότι περίπου  $7 \times 10^7$  kg Cu προστίθενται κάθε χρόνο στο έδαφος με τη μορφή του μίγματος Bordeaux ή αλλιώς γνωστός ως βορδιγάλιος πολτός, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πλήθος καλλιεργειών και ειδικότερα στη βιολογική γεωργία.

- Ατμοσφαιρική απόθεση (βροχή, ξηρή απόθεση).

Ο χαλκός συχνά συσσωρεύεται σε επιφανειακούς ορίζοντες. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων που οφείλεται κυρίως στη βιοσυσσώρευσή του και στην έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ατμοσφαιρικές εισροές του χαλκού τόσο με τη βροχή όσο και με την ξηρή απόθεση ποικίλουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε χαλκό που έχουν οι εκπομπές καυσαερίων των διαφόρων εργοστασίων καθώς και από την ποσότητα του μετάλλου που υπάρχει στη σκόνη που παρασύρεται από τον αέρα και αποτίθεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους.

Στην Αγγλία έχει υπολογισθεί ότι η ετήσια ποσότητα του χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη κυμαίνεται από 100 μέχρι 480 g Cu ha<sup>-1</sup>.

- Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού.

Για τα δεδομένα της χώρας μας η ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση όπως αναφέρεται στο Φ.Ε.Κ. 641/7.8.91 για το χαλκό είναι 1000 - 1750 mg kg<sup>-1</sup> ξηρής ιλύος. Στοιχεία για σύνθετα δείγματα φυτών που προέρχονταν από κατεργασία βιολογικού καθαρισμού (sewage treatment) Burlington, Ontario, Canada παρουσιάζουν μια μέση συγκέντρωση σε χαλκό της τάξης του 0,31 mg Cu kg<sup>-1</sup> πρώτης ύλης, (ακατέργαστα λιπάσματα) 0,21 mg Cu kg<sup>-1</sup> προϊόντος της πρωτοβάθμιας κατεργασίας.

Μετά την κατεργασία των αστικών λυμάτων όπου γίνεται διαχωρισμός ιλύος και υγρών, η περιεκτικότητα σε χαλκό στην ιλύ είναι 75% της αρχικής ποσότητας. (Μήτσιος, 2004).

### 1.3.2γ Ατμοσφαιρική απόθεση.

Είναι γνωστό ότι ο χαλκός συσσωρεύεται στους επιφανειακούς ορίζοντες. Οφείλεται στη βιοσυσσώρευση και σε έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Μέρος της ποσότητας του χαλκού που υπάρχει στην ατμόσφαιρα αποτίθεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την πηγή που προκαλεί τη ρύπανση και καθορίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος και από την κατεύθυνση του ανέμου. Συνήθως ρύπανση προκαλείται από εκπομπές διαφόρων εργοστασίων, έχει κυρίως τοπικό χαρακτήρα, αλλά συμβάλει και στη συνολική γενικότερη ρύπανση.

### 1.3.3 Χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τις παρακάτω μορφές:

- Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά σύμπλοκά του στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμος χαλκός.
- Σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία.
- Προσροφημένος χαλκός στα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου.
- Προσροφημένος χαλκός στα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων.
- Χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.

Ο διαχωρισμός της ποσότητας του χαλκού που συγκρατείται από την οργανική ουσία, από τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και από τα πυριτικά ορυκτά αποδείχθηκε ότι δεν είναι εύκολο να γίνει (Μήτσιος 2004). Ωστόσο μετρήσεις σε εδάφη και ιζήματα έδειξαν ότι η μορφή του χαλκού που επικρατεί είναι αυτή που είναι δεσμευμένη με την οργανική ουσία, ακολουθεί η ποσότητα του χαλκού που είναι δεσμευμένη από τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και τέλος η ποσότητα του χαλκού που είναι συγκρατημένη στα ορυκτά της αργίλου.

Τα ορυκτά του εδάφους έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν ιόντα χαλκού από τα υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που διαθέτουν. Το ηλεκτρικό φορτίο που παρουσιάζουν οι επιφάνειες των εδαφών, ελέγχεται από την τιμή του pH (Μήτσιος, 2004). Επομένως, η προσρόφηση του χαλκού από τη στερεή φάση του



εδάφους καθώς και οι μορφές του χαλκού που παρουσιάζονται στα εδάφη καθορίζονται από την τιμή του pH του εδάφους.

Να σημειωθεί ότι μετρήσεις έδειξαν ότι η διαλυτότητα τόσο των κατιονικών όσο και των ανιονικών μορφών του χαλκού ελαττώνεται σε τιμές pH από 7 μέχρι 8.

Τέλος, ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ του χαλκού και της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι η σπουδαιότερη διεργασία που συμβαίνει στο έδαφος. Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχει την ικανότητα να δημιουργούν τόσο ευδιάλυτα όσο και αδιάλυτα σύμπλοκα κυρίως με τα ιόντα του δισθενούς χαλκού. Επομένως, η διαλυτότητα του χαλκού στο έδαφος καθορίζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία του εδάφους (Μήτσιος, 2004).

### 1.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού του χαλκού στο έδαφος.

Η ολική ποσότητα του χαλκού στο έδαφος προσδιορίζεται με:

1. Πέψη του εδαφικού μείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση με μίγμα οξέων: HCl, HNO<sub>3</sub>, HF.
2. Πέψη του εδαφικού δείγματος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του χαλκού που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα) σε ειδική συσκευή πέψης με μείγματα οξέων: HCl και HNO<sub>3</sub> σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό ύδωρ).
3. Πέψη του εδαφικού δείγματος με μίγμα οξέων: HCl, HNO<sub>3</sub> και HClO<sub>4</sub>. Η μέθοδος μάλιστα αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Η χημική δραστηριότητα του χαλκού στα εδάφη δεν είναι σταθερή και για αυτό το λόγο η ποσότητα του χαλκού που προσλαμβάνεται από τα φυτά δε σχετίζεται ικανοποιητικά με την ποσότητα του μετάλλου που εκχυλίζεται με τα διάφορα εκχυλιστικά μέσα.

Για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων σχετικά με την ποσότητα του χαλκού που είναι δυνατόν να προσληφθεί από τα φυτά δεν επαρκεί η ανάλυση των φυτικών ιστών, επειδή υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των φυτικών ειδών ως και μεταξύ των οργάνων του φυτού στα διάφορα είδη, αλλά και τα όργανα του φυτού.

ο προσδιορισμός της ολικής ποσότητας του χαλκού στο έδαφος με τις ποικίλες χημικές μεθόδους εκφράζει την ποσότητα του χαλκού στο έδαφος και όχι την ποσότητα του χαλκού που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Τα τελευταία προσλαμβάνουν από το έδαφος ένα μονάχα μικρό ποσοστό από την ολική ποσότητα

του χαλκού στο έδαφος. Για αυτό και πρέπει να προσδιορίζεται σωστά και προσεκτικά τόσο η ποσότητα του χαλκού στο έδαφος όσο και η ποσότητα του στα φυτά.

### **1.3.5 Ο χαλκός στο σύστημα έδαφος – φυτό.**

#### **1.3.5α Ο χαλκός στη θρέψη των φυτών.**

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, για τον άνθρωπο, τα φυτά και για τα ζώα. Είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό ως ιχνοστοιχείο. Έχει τη δυνατότητα να παίρνει και να δίνει εύκολα ηλεκτρόνια και αυτό εξηγεί το σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγικές) και τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών. Αποτελεί συστατικό πολλών πρωτεϊνών και ενζύμων που συμμετέχουν σε σημαντικές βιοχημικές λειτουργίες. Οι κυριότερες βιοχημικές λειτουργίες του χαλκού μέσα στο φυτό παρουσιάζονται παρακάτω:

- Στους ιστούς της ρίζας παρουσιάζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκου με οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους καθώς και με πρωτεΐνες.
- Ο χαλκός περιέχεται σε ενώσεις που δεν έχουν γνωστό βιοχημικό ρόλο αλλά και σε ένζυμα τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στο μεταβολισμό των φυτών.
- Ο χαλκός συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό φυσιολογικών λειτουργιών που πραγματοποιούνται στο φυτό όπως στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της αναγωγής του αζώτου, της σύνθεσης των υδρογονανθράκων, του σχηματισμού αλλά και της αποικοδόμησης του τοιχώματος των κυττάρων καθώς και στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών.
- Ο χαλκός επηρεάζει τη μετακίνηση του ύδατος στα ξυλώδη αγγεία και επομένως καθορίζει τη διαθεσιμότητα του ύδατος στο φυτό.
- Ο χαλκός καθορίζει την παραγωγή των νουκλεονικών οξέων (DNA και RNA). Συγκεκριμένα, η έλλειψη του χαλκού αναστέλλει την αναπαραγωγή των φυτών καθώς ελαττώνεται σημαντικά η σποροπαραγωγή.
- Εμπλέκεται στους μηχανισμούς άμυνας των φυτών στις ασθένειες. Φυτά τα οποία έχουν πλεονάζοντα αποθέματα χαλκού παρουσιάζουν ευαισθησία σε μεγάλο αριθμό ασθενειών ενώ η έλλειψή του σε αρκετές περιπτώσεις έδειξε ενίσχυση της αντίστασης των φυτών στις ασθένειες (Μήτσιος, 2004).
- Ο χαλκός συμμετέχει στην παραγωγή χρωστικών.

### 1.3.5β Τροφοπενίες και Τοξικότητες Cu στα φυτά.

Τροφοπενίες έχουν παρατηρηθεί σε όλο τον κόσμο. Παρουσιάζονται συχνότερα σε οργανικά εδάφη, ακολουθούν τα εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα άμμου, καθώς και σε εδάφη νατριομένα.

Εδάφη στα οποία παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στα φυτά από επίδραση χαλκού είναι αυτά που περιέχουν σε μεγάλα ποσοστά ορυκτά και μεταλλεύματα χαλκού. Ακόμα και σε εκείνα στα οποία φέρουν καλλιέργειες που έχουν ψεκαστεί για πολλά χρόνια με χαλκούχα σκευάσματα και κυρίως το μίγμα Bordeaux, προκειμένου να αντιμετωπιστούν διάφορες ασθένειες.

### 1.3.5γ Τα συμπτώματα τοξικής δράσης του Cu στα φυτά.

Τα συμπτώματα τοξικής δράσης του Cu στα φυτά είναι τα εξής:

- Καταστροφή των ιστών και επιμήκυνση- διόγκωση των κυττάρων της ρίζας.
- Διαφοροποίηση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης κυττάρων της ρίζας, με αποτέλεσμα τη διαφυγή ιόντων  $K^+$  και  $PO_4^{3-}$ .
- Οξείδωση των λιπιδίων που βρίσκονται στη μεμβράνη των χλωροπλαστών και παρεμπόδιση μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση.
- Ακινητοποίηση ιόντων  $Cu^{2+}$  στα κυτταρικά τοιχώματα και περιορισμό της δυνατότητας κίνησης των συμπλόκων χαλκού- πρωτεϊνών στο κύτταρο.

Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Η χαμηλή κινητικότητά του χαλκού στο φυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί ένα από τα πιο δυσκίνητα βαρέα μέταλλα. Αυτό οδηγεί σε συσσώρευσή του σε μεγάλο ποσοστό στις ρίζες, αλλά και στα φύλλα. Ελάχιστες είναι οι ποσότητες του μετάλλου που κινούνται προς τα νεώτερα όργανα του φυτού.



### 1.3.5 Συγκεντρώσεις του χαλκού στο έδαφος

Για τα δεδομένα της χώρας μας η ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση όπως αναφέρεται στο Φ.Ε.Κ. 641/7.8.91 για το χαλκό στο έδαφος είναι  $50 - 140 \text{ mg kg}^{-1}$  ξηρού εδάφους.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του εδαφικού χαλκού βρίσκεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους λόγω της ισχυρής προσρόφησης του από εδάφη διάφορων τύπων αλλά και ιδιοτήτων (Merry et al., 1983; Deluisa et al., 1996).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα του εδάφους σε αφομοιώσιμες για τα φυτά μορφές χαλκού είναι:

- το pH του εδάφους,
- η οργανική ουσία του εδάφους,
- η υφή και η δομή του εδάφους,
- οι συνθήκες αερισμού του εδάφους,
- το είδος των ορυκτών της αργίλου,
- η θερμοκρασία του εδάφους και
- το φυτικό είδος (Χατζηστάθης, 2004).

Ακόμα, ο αριθμός οξείδωσης με τον οποίο εμφανίζεται ο χαλκός, η ικανότητα ή μη σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, η κινητικότητα του καθώς και η ικανότητα ιονισμού ή όχι εξαρτώνται από τους παρακάτω παράγοντες:

- τη φύση του ιόντος,
- το δυναμικό οξειδοαναγωγής,
- την τιμή του pH του εδάφους,
- την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους,
- την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία,

- το ποσοστό και το είδος των ορυκτών της αργίλου,
- την περιεκτικότητα του εδάφους σε ανθρακικά άλατα και
- την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου του εδάφους.

Στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα συνήθως κυμαίνεται από 0,01 μέχρι 0,6  $\mu\text{M}$ . Η μικρή αυτή τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού οφείλεται στη μεγάλη τάση που παρουσιάζει να προσροφάται από τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή. Όταν τα επίπεδα συγκέντρωσης του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 1,5 μέχρι 4,5  $\text{mg Cu L}^{-1}$  τότε παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στις ρίζες των φυτών με αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών. Ο χαλκός βρίσκεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε τύπο εδάφους αν και είναι ένα από τα λιγότερα ευκίνητα βαρέα μέταλλα. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 3 μέχρι 135  $\mu\text{g Cu L}^{-1}$  εδαφικού διαλύματος (Μήτσιος, 2004).

Να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε βιομηχανικά αναπτυγμένες περιοχές κυμαίνονται σε αρκετά μεγαλύτερα επίπεδα. Τέλος, σε πολλές χώρες έχει αναφερθεί και επιβάρυνση του εδάφους μέσω της άρδευσης λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του νερού της άρδευσης σε χαλκό και άλλα βαρέα μέταλλα.

#### 1.4 Αρχές φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασισμένη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

- ❖ Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- ❖ Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- ❖ Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες)
- ❖ Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο)



Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα, αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.

### **1.5 Αρχές Φθορισμού ακτίνων Χ**

Οι γνωστές ενέργειες δέσμευσης των διαφόρων στοιχείων χρησιμοποιούνται σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος στην τεχνική φθορισμού ακτίνων Χ. Μεταβάλλοντας την ενέργεια και καταγράφοντας τις αιχμές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες τιμές μπορούμε να διαπιστώσουμε ποια στοιχεία είναι παρόντα

### **1.6 Ισόθερμες και μοντέλα προσρόφησης**

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κolloειδή (φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Πιο σημαντικοί θεωρούνται η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

#### **A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος**

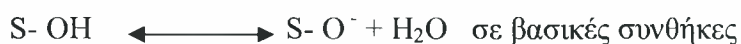
Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.



## Β. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Έτσι αν μια επιφάνεια μπορούσε να παρασταθεί ως S- OH τότε αυτή θα έφερε φορτίο ανάλογα με το pH ( pH- depended charge).



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση  $\text{pH} > 7$  ή  $\text{pH} < 7$ , αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες.

Γενικά η προσρόφηση ενός κατιόντος αυξάνεται όσο αυξάνει η τιμή του pH του διαλύματος, ενώ ενός ανιόντος όσο το pH ελαττώνεται.

## Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

Η συγκέντρωση και η φύση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη της προσρόφησης επηρεάζουν το φαινόμενο κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωση του ιόντος που προσροφάται.

Ο ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα πειράματα προσρόφησης με σκοπό να εξασφαλισθεί ότι σε όλη τη σειρά των δειγμάτων θα έχουμε την ίδια ιοντική ισχύ. Πολλές φορές ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει ανταγωνιστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Για παράδειγμα σε πειράματα προσρόφησης Cu από ζεόλιθο παρουσία KCl ως ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι συγχρόνως με τη δέσμευση του Cu, λαμβάνει χώρα και δέσμευση K και μάλιστα σε ποσοστό 12,4% όταν ο ηλεκτρολύτης έχει συγκέντρωση 0.1N.

Αύξηση όμως της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, προκαλεί ελάττωση στην προσρόφηση του ιόντος που μελετάμε. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και μάλιστα ιόντων του ηλεκτρολύτη. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων προσρόφησης που έχουν μελετηθεί, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια. Καθώς λοιπόν η παρουσία των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται εντονότερη ( με την αύξηση της ιοντικής ισχύος) αυτά ανταγωνίζονται και επικρατούν έναντι των ιόντων που μελετάμε τα οποία συνήθως βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα.

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

#### **Δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος**

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα  $\text{PO}_4^{3-}$  προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα  $\text{SO}_4^{2-}$  αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητή.

#### **Ισόθερμες προσρόφησης**

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την δυναμική ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και μη προσροφημένης ουσίας που υφίσταται μεταξύ των δύο φάσεων.

Η ισορροπία αυτή γενικά παριστάνεται με το σχήμα:?????

(Προσροφημένη ουσία)  $K_d / K_a$  (Μη προσροφημένη ουσία)

όπου  $K_a$  και  $K_d$  οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin.

### Εξίσωση Langmuir

Αν ένα αέριο Α προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \xrightleftharpoons{K_d} A \cdots S$$

τότε ισχύει  $R_a = k_a P(1 - \theta)$  και  $R_d = k_d \theta$

όπου P είναι η πίεση του αερίου,  $1 - \theta$  το ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας,  $\theta$  το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα,  $R_a$  η ταχύτητα προσρόφησης του υλικού Α πάνω στην επιφάνεια S και  $R_d$  η ταχύτητα εκρόφησης του:

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε:  $k_a = A_a e^{-E_a/RT}$

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \Rightarrow k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1 - \theta) = A_d e^{-E_d/RT}$$
$$\theta \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a / RT}$$

Όπου  $\Delta H_a$  είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι  $\Delta H_a =$  σταθερά καταλήγει στην σχέση μ όπου K σταθερά.

$$\text{Προκύπτει λοιπόν ότι } \frac{\theta}{1 - \theta} = KP$$

Έστω ότι V ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση P στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και  $V_m$  ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση P, ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα (η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} = KP \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου  $P/V$  σε συνάρτηση με την  $P$  θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση  $1/V_m$  και τομή με τον άξονα  $P/V$  ίση με  $1/KV_m$ .

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το  $P$  τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή  $V = V_m KP$ . Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε  $V = V_m$ .

Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς  $K$  και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου- στερεού αλλά και υγρού- στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf & Eddy, 1991):

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H_a$  διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

### **Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα**

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου  $x/m$  η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως  $X$ ,  $C$  η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή την μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού κυρίως όσον αφορά την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό. Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού (πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων (μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης  $C/X$  σε συνάρτηση με το  $C$ , δεν συμπίπτει (σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η  $X_{\max}$  υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση  $X = f(C)$  – ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).



### Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich ορίσθηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας- υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης ( $X_{\max}$ ).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$$\theta = AP^{\beta} \text{ ή } V = AP^{\beta} \text{ όπου } A \text{ σταθερά και το } \beta \text{ δίνεται από τη σχέση:}$$



$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_{\alpha}^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η  $\Delta H_{\alpha}$  μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το  $\theta$  σύμφωνα με τη σχέση : -  $\Delta H_{\alpha} = \Delta H_{\alpha}^0 \ln \theta$  όπου  $\Delta H_{\alpha}^0$  η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το  $\theta$  τείνει στο μηδέν.

$$\text{Έτσι: } \beta = \frac{RT}{\Delta H_{\alpha} / \ln \theta} \quad \text{όπου } \ln \theta < 0, \text{ διότι } \theta < 1.$$

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^{\beta} \Leftrightarrow X = AC^{\beta} \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C \quad \mu\epsilon \quad 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωσης δίνει ευθείες με κλίση  $\beta$  και τομή με τον άξονα  $\log X$  ίση με  $\log A$ . Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

### Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir, δέχεται ότι  $\Delta H_{\alpha} = f(\theta)$ , και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό τη μορφή:

$$X = \alpha + b \ln C$$

όπου  $\alpha = RTX_{\max} \ln(A/B)$ ,  $b = RTX_{\max} / B$ , όπου  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $A = e^{a/b}$  και  $B$  σταθερές. Οι σταθερές  $A$  και  $B$  ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την  $\Delta H_{\alpha}$  καθώς και τις σταθερές Arrhenius  $A_d$  και  $A_a$  (Ιωάννου Α. 2001).

## 2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Υλικά προσρόφησης

#### 2.1.1 Γκαιτίτης

##### Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα $\text{Fe}^{3+}$

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- A) 1M νιτρικού σιδήρου το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπεσταγμένο νερό.
- B) 5M KOH

Από το διάλυμα A λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα B. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση του ενός λίτρου και αφήνεται στους  $70^{\circ}\text{C}$  για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια το ίζημα αυτό διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

#### 2.1.2 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρί-γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

#### 2.1.3 Σύστημα I (εν τω γενέσθαι)

Για την παρασκευή του συστήματος I αρχικά ζυγίστηκαν 20gr ζεόλιθου τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους  $70^{\circ}\text{C}$  για 310 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος το διάλυμα διηθείται και καθαρίζεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος το

διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για τρεις ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό σύστημα. Το σύστημα Ι έχει χρώμα καστανέρυθρο.

#### 2.1.4 Σύστημα ΙΙ

Για την παρασκευή του συστήματος ΙΙ αρχικά προστίθεται σε φιάλη ενός λίτρου 50ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  και 90ml  $\text{KOH}$  και συμπληρώνουμε με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι συμπλήρωσης ενός λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70°C για 92 ώρες. Στη συνέχεια αφαιρούνται 100ml από την φιάλη και προστίθενται 20gr ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά για δύο μέρες και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες δύο μέρες στους 40°C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

#### 2.2 Διαδικασία πειράματος



1. Προετοιμάζω μπουκαλάκια των 100 ml. Παίρνω 10 μπουκαλάκια για κάθε μεταχείριση. Δηλαδή 10 για Z, 10 Z-G-R, 10Z-G-Y, 10 G.
2. Ζυγίζω 0,2 gr. ζεόλιθου και τα τοποθετώ σε 10 πλαστικά φιαλίδια των 100 ml. Το ίδιο πραγματοποιείται για τον γκαϊτίτη, τα Συστήματα Ι και ΙΙ.
3. Παίρνω 1000 ml φιάλη και βάζω 0,761 gr  $\text{CuN}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
4. Το χαρτάκι για τη φιάλη ζυγίζει 0,2581 gr. Βάζω 0,7617 gr. Μετρώ πάλι το χαρτάκι και ζυγίζει 0,0030 gr.
5. Βάζω απεσταγμένο νερό στη φιάλη. Προσθέτω τα γραμμάρια που έχω μετρήσει για την ποσότητα χαλκού και συμπληρώνω μέχρι τη χαραγή. Έτσι δημιουργείται το πρότυπο διάλυμα του χαλκού.
6. Βάζω 0,2 γραμμάρια χαλκού που αντιστοιχούν στα μπουκαλάκια

7. Σε κάθε δεκάδα ουσίας (ζεολίθου- γκαιτίτη- Σύστημα Ι- Σύστημα ΙΙ), προσθέτω ανά φιαλίδιο 0,25ml, 0,5ml, 1,25ml, 1,9ml, 2,5ml, 5ml, 10ml, 15ml 20ml και 25ml από το πρότυπο διάλυμα χαλκού με τη χρήση σιφωνίου.
8. Προσθέτω τα και συμπληρώνω ποσότητα αποσταγμένου νερού μέχρι το σύνολο των 100 ml σε κάθε μπουκαλάκι.
9. Αφήνω στην ανακίνηση και μετά μέχρι να κατακαθίσει η ποσότητα χρώματος. Πραγματοποιείται ανακίνηση για 4 με 5 ώρες για 4 με 5 ημέρες.
10. Ακολουθεί η ατομική απορρόφηση, όπου παίρνω και τα τελικά αποτελέσματα. Έπειτα αφήνονται 48 ώρες για να καθίσει το ίζημα.
11. Κάνω διήθηση στα μπουκαλάκια για να πετύχω καθαρή ποσότητα δειγμάτων για την ατομική απορρόφηση.
12. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Ο προσδιορισμός γίνεται με ατομική. Το ποσό που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από την διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης στο διάλυμα.



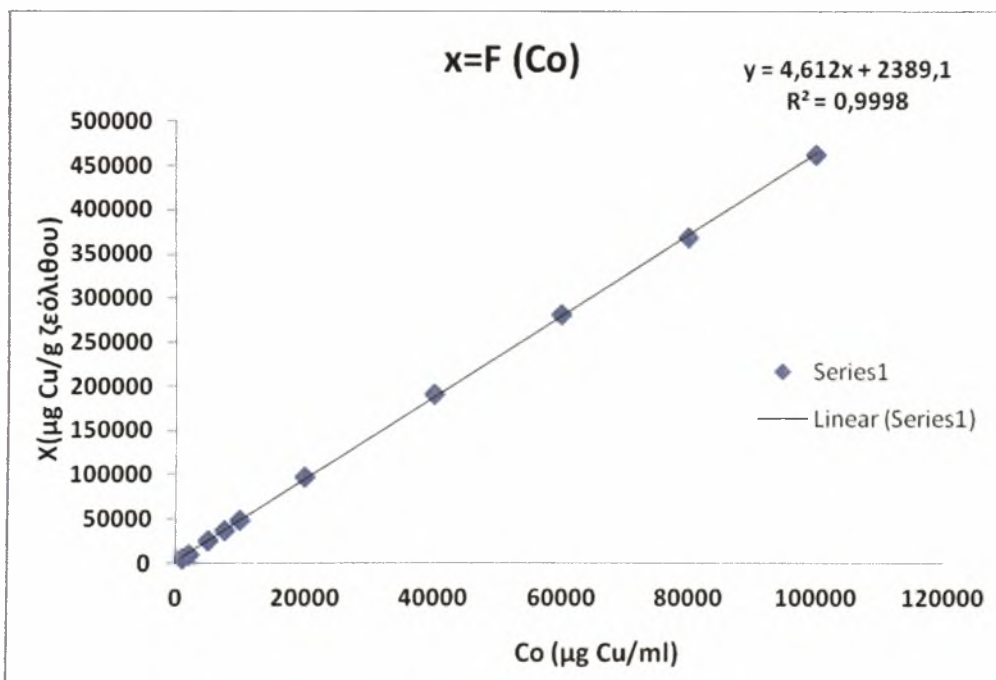
Για το πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις χαλκού για κάθε ένα από τα 4 εδαφοβελτιωτικά και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις.

### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin

##### 3.1.1 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Ζεόλιθο στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin

Γίνεται προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Temkin.

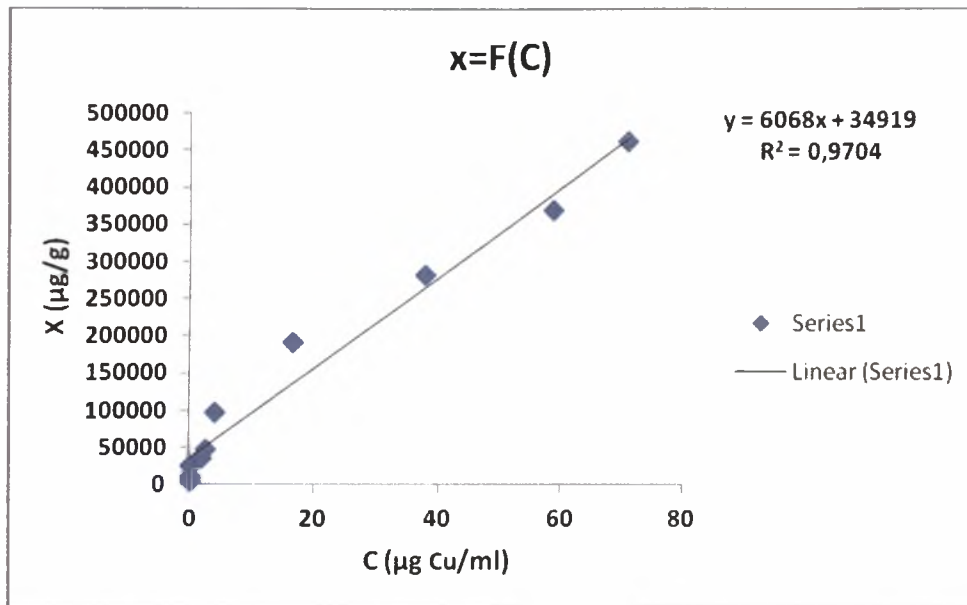


Διάγραμμα 3.1.1.1: Προσρόφηση χαλκού από ζεόλιθο.

Το διάγραμμα (3.1.1.1)  $X=F (Co)$  παριστάνει την προσρόφηση του χαλκού σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα. Από το διάγραμμα



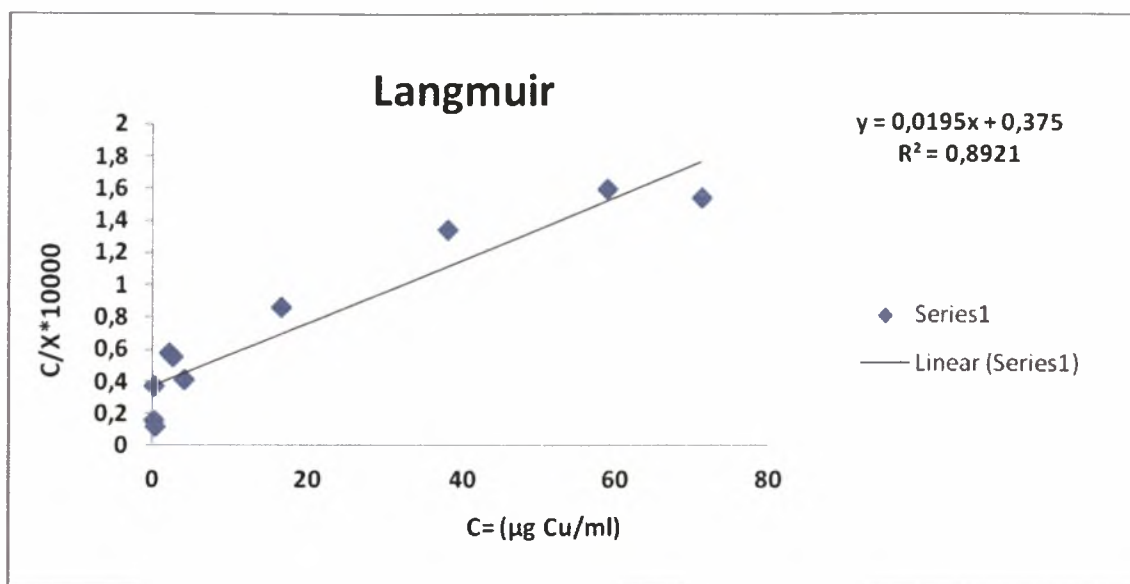
προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0.9998$ ) και δίδεται από την εξίσωση ( $X = 4,612C_0 + 2389,1$ ).



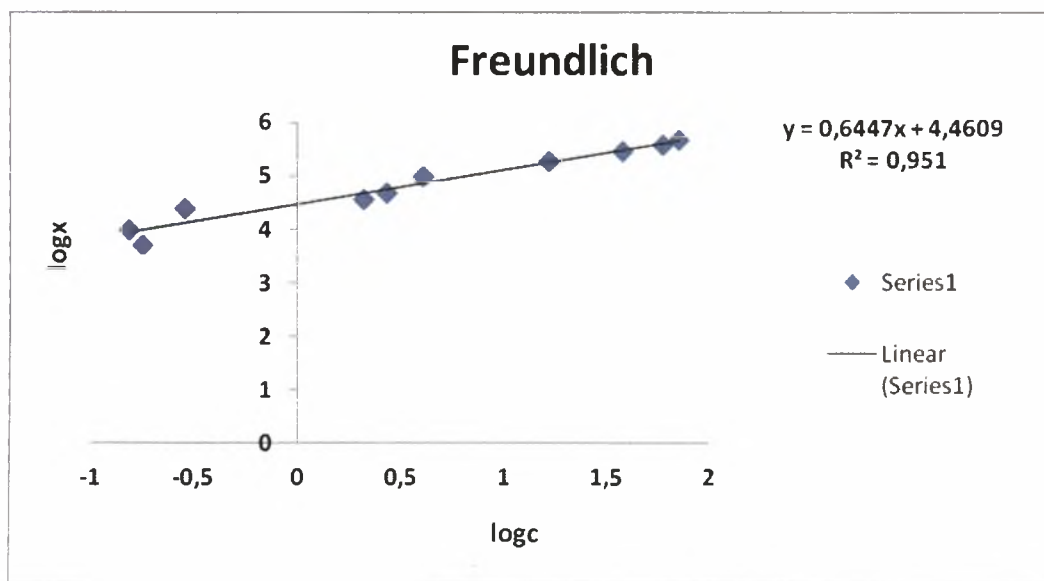
Διάγραμμα 3.1.1.2: Προσρόφηση χαλκού από ζεόλιθο σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία.

Το διάγραμμα (3.1.1.2) παριστάνει την προσρόφηση του χαλκού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο. Η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση στην ισορροπία με την προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0.9704$ ) και δίδεται από την εξίσωση ( $X = 6068C$ ).

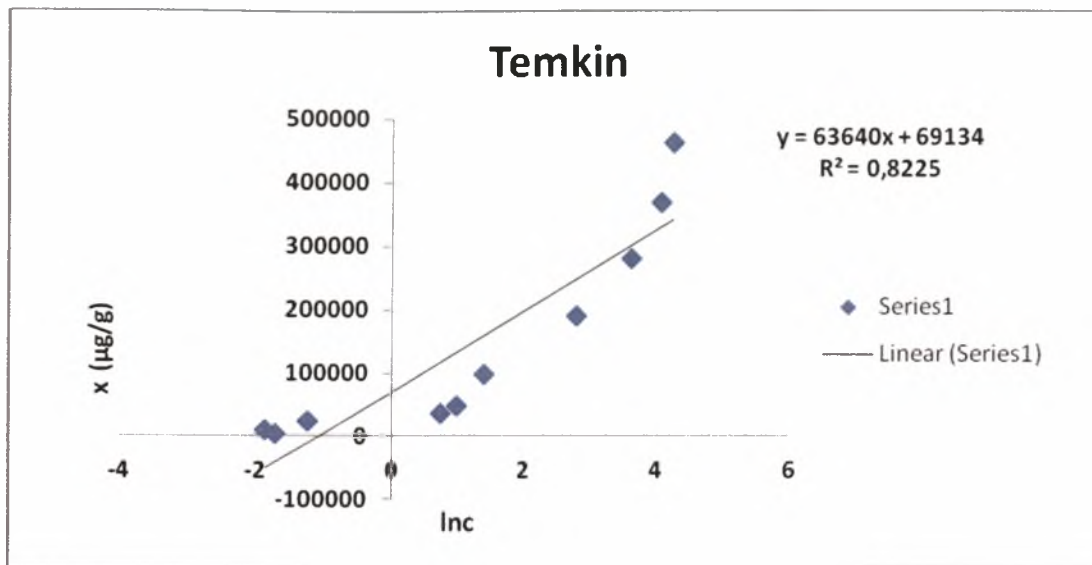
Η εξίσωση του διαγράμματος (3.1.1.2) ( $X = 6068C + 34919$ ) βοηθά στον υπολογισμό της ποσότητας του ζεόλιθου που πρέπει να προστεθεί για να δεσμεύσει τον χαλκό που υπάρχει στο εδαφικό διάλυμα, ύδατα και άλλα.



Διάγραμμα 3.1.1.3: Συγκέντρωση Cu στην ισορροπία σε μg Cu/ml διαλύματος σε συνάρτηση με το λόγο της συγκέντρωσης του Cu στην ισορροπία (μg Cu/ml) προς το ποσό του προσροφούμενου Cu ανά γραμμάριο ζεόλιθου (μg Cu/g).



Διάγραμμα 3.1.1.4: Συγκέντρωση του Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Cu από τον ζεόλιθο (μg/g).



Διάγραμμα 3.1.1.5: Συγκέντρωση Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφόμενη ποσότητα Cu από τον ζεόλιθο(μg/g).

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Lagmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 3.1.1.3, 3.1.1.4, 3.1.1.5) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα είχαν πολύ καλή προσαρμογή στη Frundlich ( $R^2 = 0,951$ ) αρκετά καλή στη Lagmuir ( $R^2 = 0,8921$ ) και στη Temkin ( $R^2 = 0,8225$ ).

Η αρκετά καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Lagmuir  $(C/X) = (1/X_m) \cdot C + 1/K \cdot X_m$ ,  $R^2 = 0,8921$ ) επιτρέπει τον υπολογισμό της μέγιστης προσρόφησης του χαλκού από τον ζεόλιθο ( $X_m$ ) και της σταθεράς της αντίδρασης ( $K$ ).

$$(C/X) \cdot 10000 = 0,0195C + 0,375$$

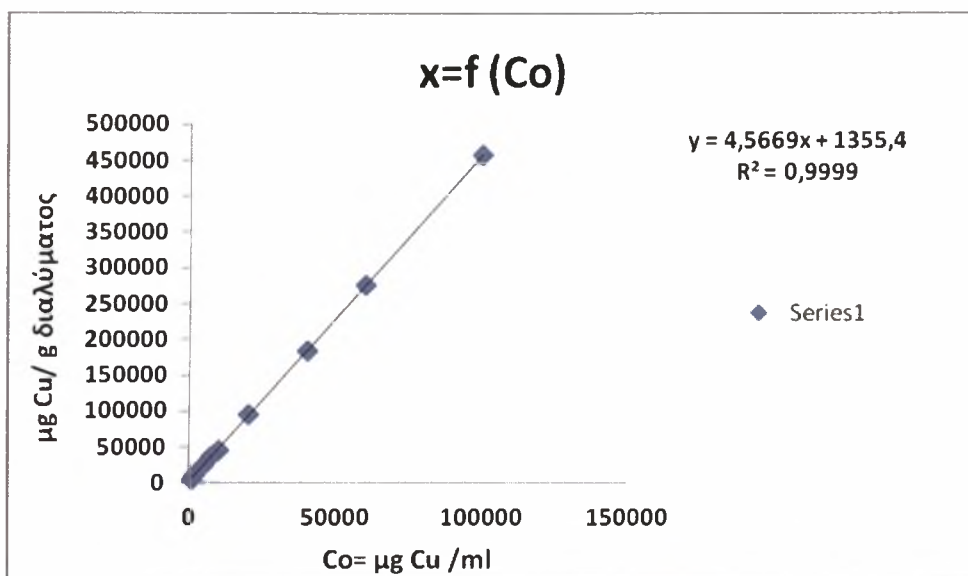
$$1/X_m = 0,0195/10000$$

$$X_m = 512,820 \text{ mg/g ζεόλιθου}$$

$$K = 5,2 \cdot 10^{-2}$$

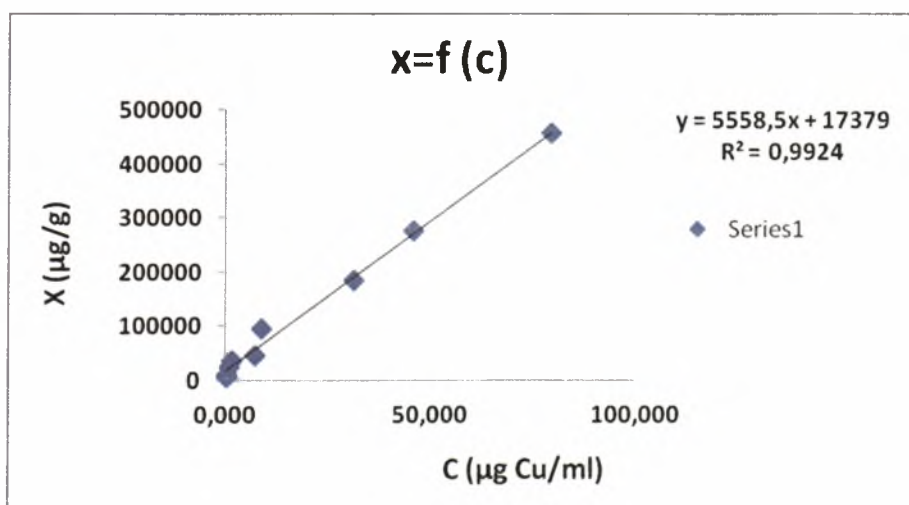
Η τιμή του συντελεστή γραμμικότητας ( $R^2 = 0,951$ ) και της σταθεράς  $\beta$  (0,6447) επιβεβαιώνουν την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Frundlich ( $\log X = \alpha + \beta \log C = 4,4609 + 0,6447 \log C$ ,  $0 < \beta < 1$ ).

### 3.1.2 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Γκαϊτίτη στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



Διάγραμμα 3.1.2.1: Προσρόφηση του χαλκού από γκαϊτίτη σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα.

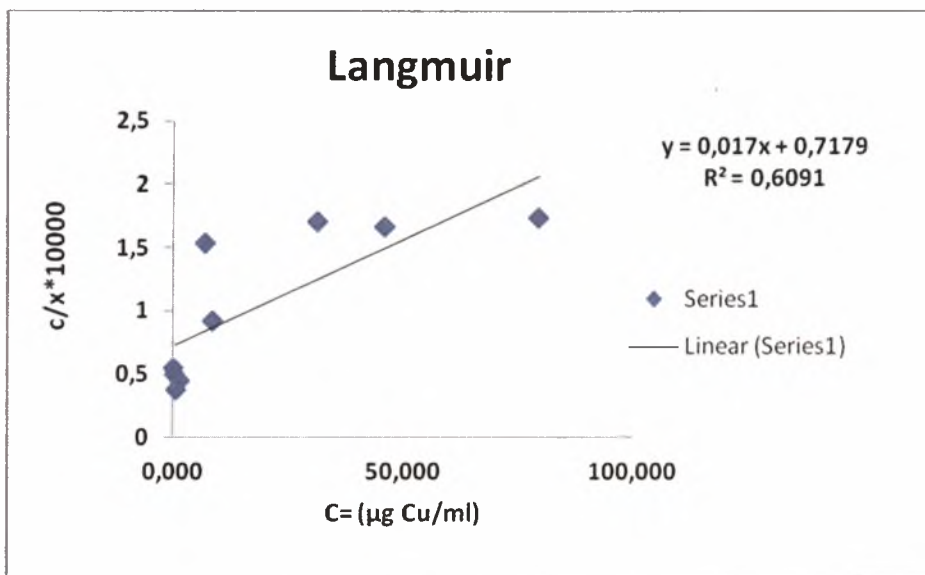
Από το διάγραμμα (3.1.2.1) προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από τον γκαϊτίτη. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2=0.9999$ ) και δίδεται από την εξίσωση ( $X=4,5669Co + 1355,4$ ).



Διάγραμμα 3.1.2.2: Προσρόφηση του χαλκού από γκαϊτίτη σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία.

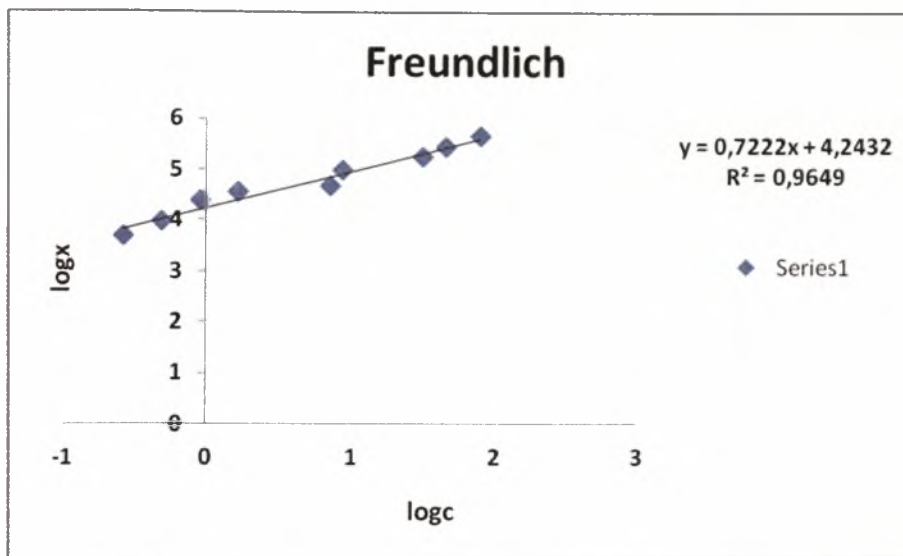
Από το διάγραμμα (3.1.2.2.) προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από τον γκαϊτίτη. Η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση στην ισορροπία με την προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0.9924$ ) και δίδεται από την εξίσωση ( $X = 5558,5C$ ).

Η εξίσωση του διαγράμματος (3.1.2.2.) ( $X = 5558,5 C + 17379$ ) βοηθά στον υπολογισμό της ποσότητας του γκαϊτίτη που πρέπει να προστεθεί για να δεσμεύσει τον χαλκό που υπάρχει στο έδαφος, ύδατα και άλλα.

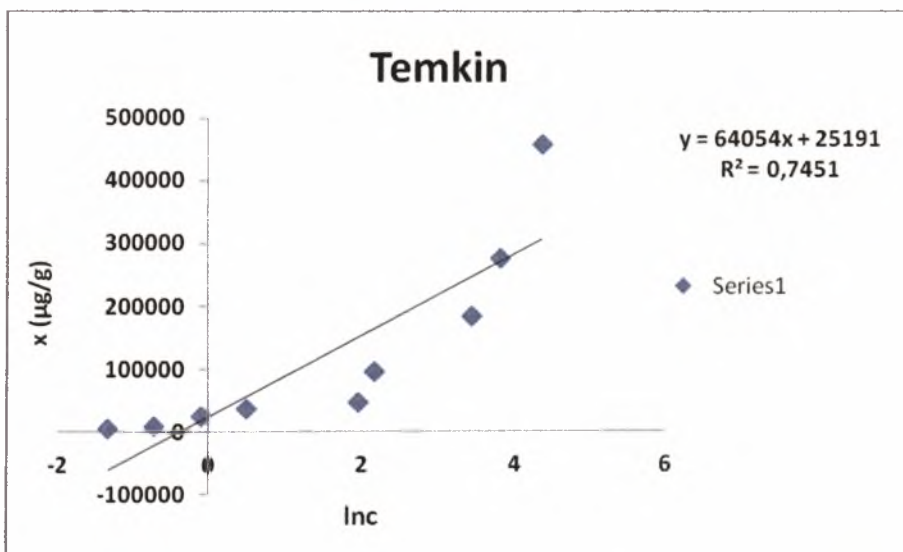


Διάγραμμα 3.1.2.3.: Συγκέντρωση Cu στην ισορροπία σε  $\mu\text{g Cu/ml}$  διαλύματος σε συνάρτηση με το λόγο συγκέντρωσης του Cu στην ισορροπία ( $\mu\text{g Cu/ml}$ ) προς το ποσό του προσροφούμενου Cu ανά γραμμάριο γκαϊτίτη ( $\mu\text{g Cu/g}$ ).





Διάγραμμα 3.1.2.4.: Συγκέντρωση του Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Cu από τον γκαϊτίτη (μg/g).



Διάγραμμα 3.1.2.5.: Συγκέντρωση Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Cu από τον γκαϊτίτη (μg/g).

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης του χαλκού από τον γκαϊτίτη στα μοντέλα Lagmuir, Freundlich και Temkin (Διαγράμματα 3.1.2.3., 3.1.2.4, 3.1.2.5) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα είχαν πολύ καλή

προσαρμογή στη Freundlich ( $R^2 = 0,9649$ ) αλλά όχι τόσο καλή στη Lagmuir ( $R^2 = 0,6091$ ) και Temkin ( $R^2 = 0,7451$ ).

Η κάπως καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Lagmuir ( $R^2 = 0,6091$ ) επιτρέπει τον υπολογισμό της μέγιστης προσρόφησης του χαλκού από τον γκαϊτίτη ( $X_m$ ) και της σταθεράς της αντίδρασης ( $K$ ).

$$(C/X) \cdot 10000 = 0,017C + 0,7179$$

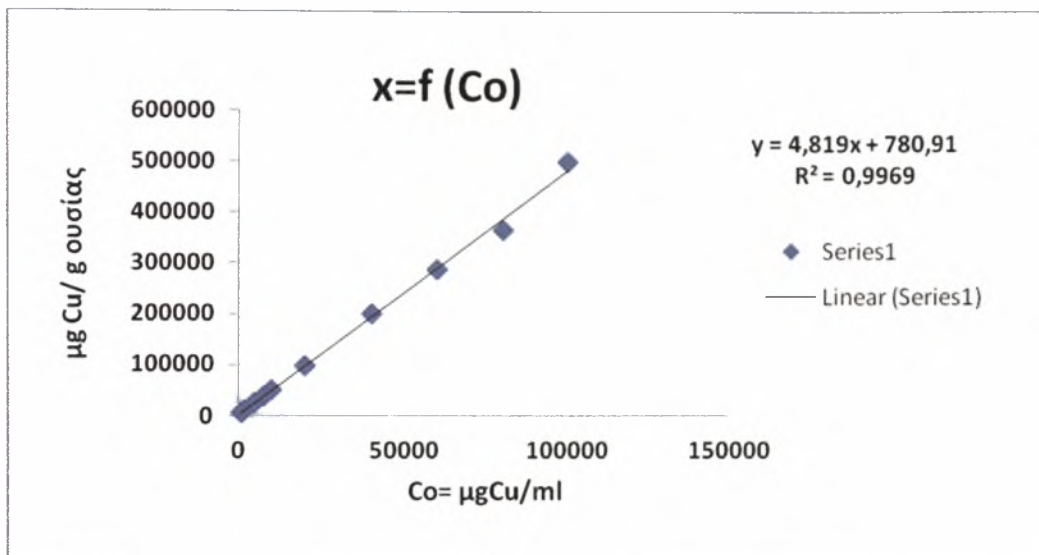
$$1/X_m = 0,017/10000$$

$$X_m = 588,235 \text{ mg/g γκαϊτίτη}$$

$$K = 2,368 \cdot 10^{-2}$$

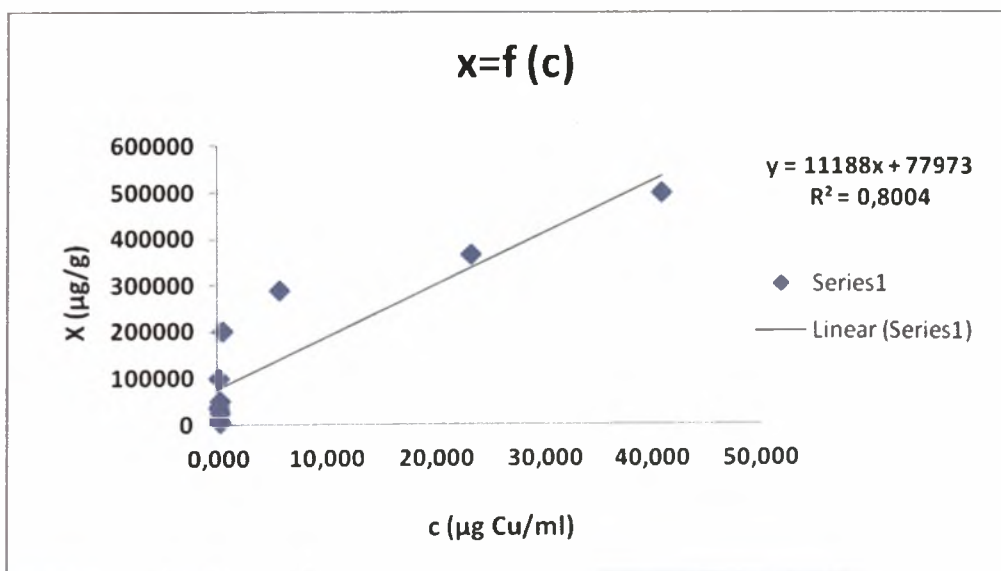
Η τιμή του συντελεστή γραμμικότητας ( $R^2 = 0,9649$ ) και της σταθεράς  $\beta$  (0,7222) επιβεβαιώνουν την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Freundlich ( $\log X = \alpha + \beta \log C = 4,2432 + 0,7222 \log C$ ,  $0 < \beta < 1$ ).

### 3.1.3 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Cu από το Σύστημα I (Z-G-R) στις ισόθεμες Langmuir, Freundlich και Temkin



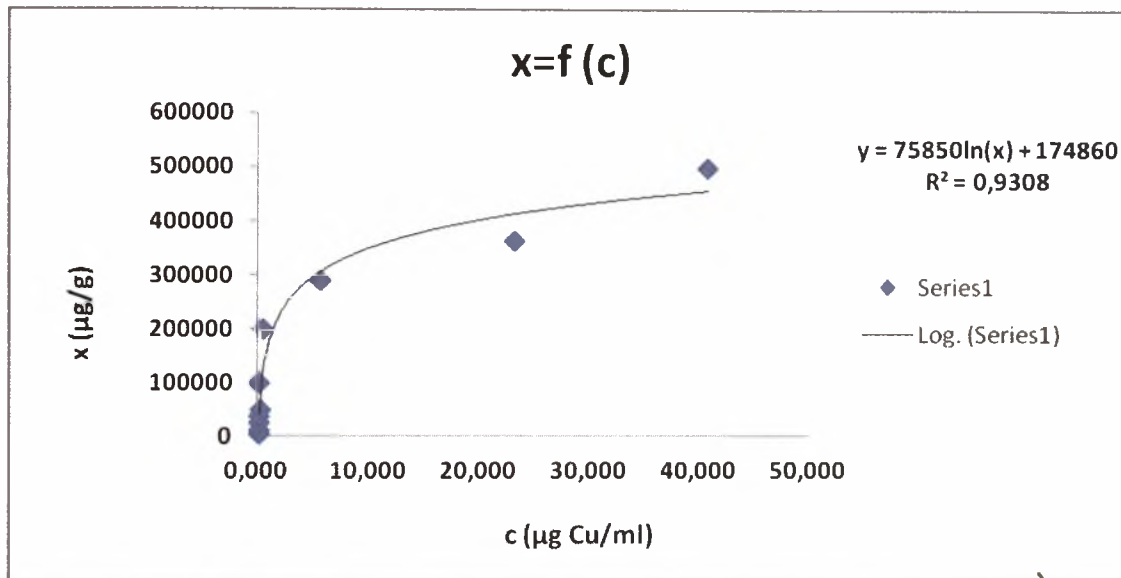
Διάγραμμα 3.1.3.1: Προσρόφηση χαλκού από το σύστημα Z-G-R σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα.

Από το διάγραμμα (3.1.3.1) προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-R. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0.9969$ ) και δίδεται από την εξίσωση ( $X = 4,819C_o + 780,91$ ).



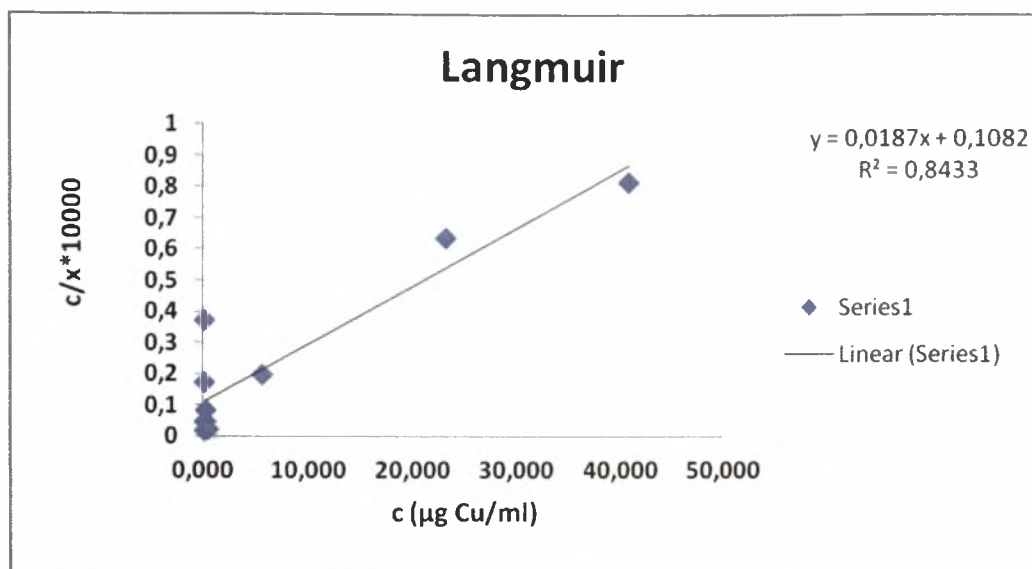
Διάγραμμα 3.1.3.2Α: Προσρόφηση του χαλκού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία.

Από το διάγραμμα (3.1.3.2A) προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-R. Η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση στην ισορροπία με προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0,8004$ ), δίδεται από την εξίσωση ( $X = 11188C + 77973$ ).

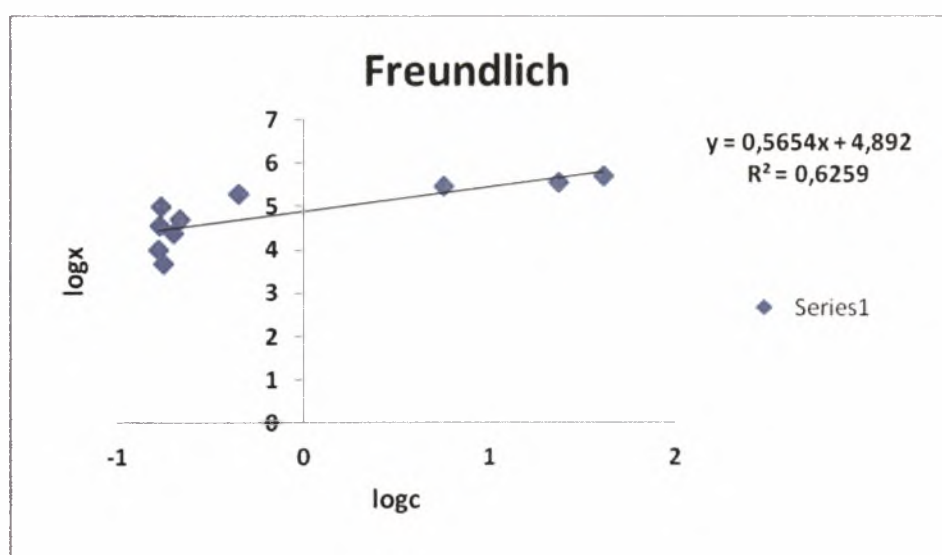


Διάγραμμα 3.1.12B: Προσρόφηση του χαλκού από τον Z-G-R σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία.

Το διάγραμμα (3.1.3.2B) παριστάνει την προσρόφηση του χαλκού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία. Η σχέση που συνδέει την προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-R με τη συγκέντρωση στην ισορροπία δίδεται από την εξίσωση  $X = 75850\ln(C) + 174860$ ,  $R^2 = 0,9308$  βοηθά στον υπολογισμό της ποσότητας του Z-G-R που πρέπει να προστεθεί για να δεσμεύσει το χαλκό που υπάρχει στο έδαφος, ύδατα και άλλα.

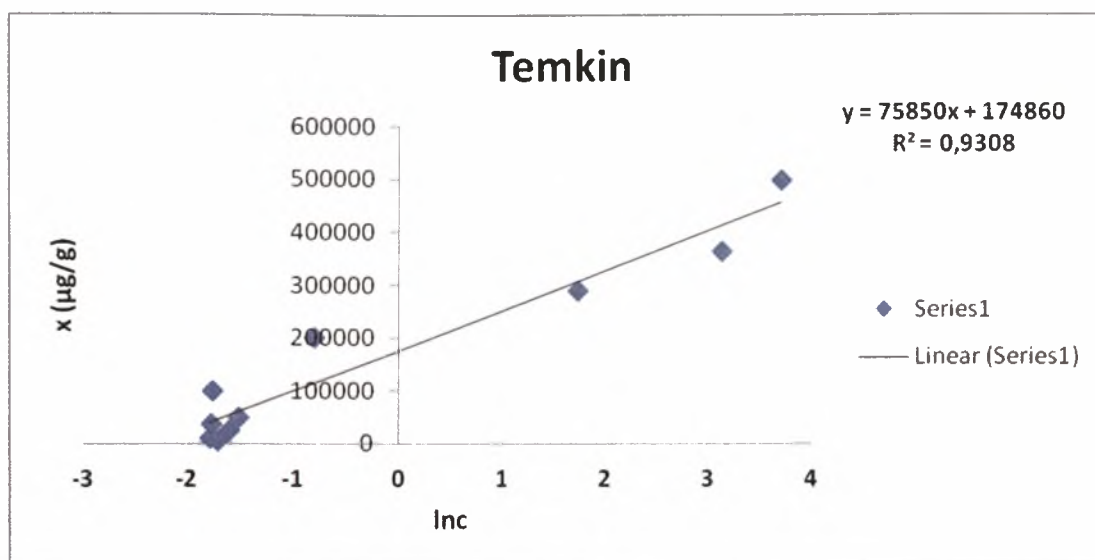


Διάγραμμα 3.1.3.3: Η συγκέντρωση του Cu στην ισορροπία σε μg Cu/ml διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Cu στην ισορροπία (μg Cu/ml) προς το ποσό του προσροφούμενου Cu ανά γραμμάριο Συστήματος I (Z-G-R) (μg Cu/g).



Διάγραμμα 3.1.3.4: Συγκέντρωση του Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Cu από το Σύστημα I (Z-G-R).





**Διάγραμμα 3.1.3.5:** Συγκέντρωση Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφώμενη ποσότητα Cu από το Σύστημα I (Z-G-R).

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Lagmuir, Frundlich και Temkin (Διαγράμματα 3.1.3.3, 3.1.3.4, 3.1.3.5) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα είχαν πολύ καλή προσαρμογή στη Temkin ( $R^2 = 0,9308$ ), αρκετά καλή στη Lagmuir ( $R^2 = 0,8433$ ) αλλά όχι τόσο καλή στη Freundlich ( $R^2 = 0,6259$ ).

Η καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Lagmuir ( $R^2 = 0,8433$ ) επιτρέπει τον υπολογισμό της μέγιστης προσρόφησης του χαλκού από τον **Z-G-R** ( $X_m$ ) και της σταθεράς της αντίδρασης ( $K$ ).

$$(C/X) \cdot 10000 = 0,0187C + 0,1082$$

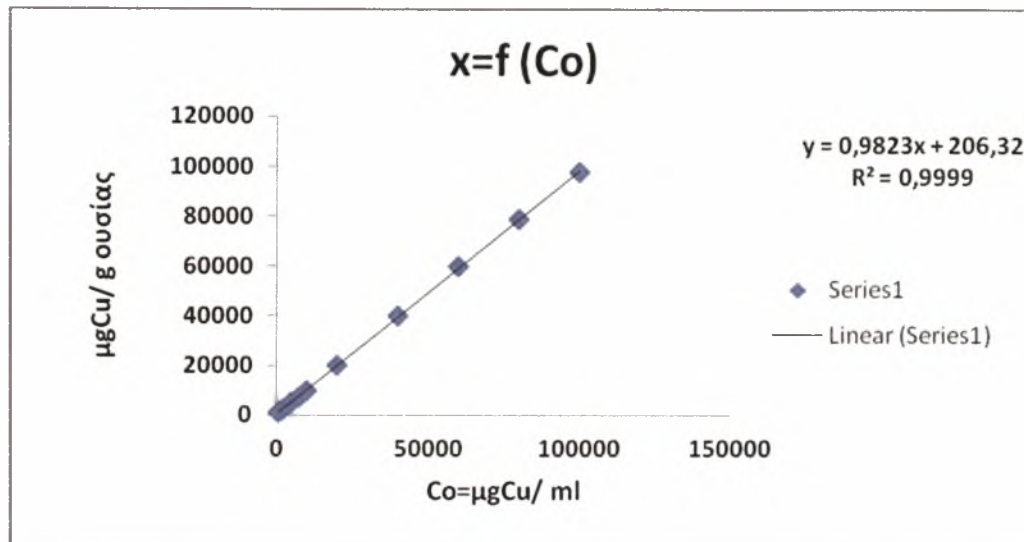
$$1/X_m = 0,0187/10000$$

$$X_m = 540,540 \text{ mg/g Z-G-R}$$

$$K = 0,171$$

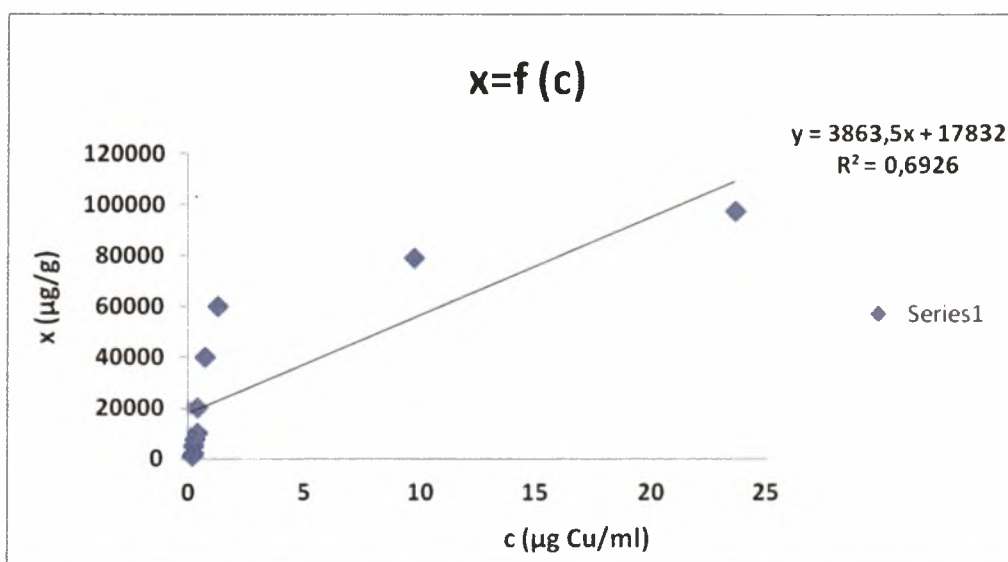
Η τιμή του συντελεστή γραμμικότητας ( $R^2 = 0,6259$ ) και της σταθεράς  $\beta$  (0,5654) επιβεβαιώνουν την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Freundlich ( $\log X = \alpha + \beta \log C = 4,892 + 0,5654 \log C$ ,  $0 < \beta < 1$ ).

### 3.1.4 Μελέτη προσαρμογής των πειραματικών μας δεδομένων προσρόφησης Μn από το Σύστημα II (Z-G-Y) στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.



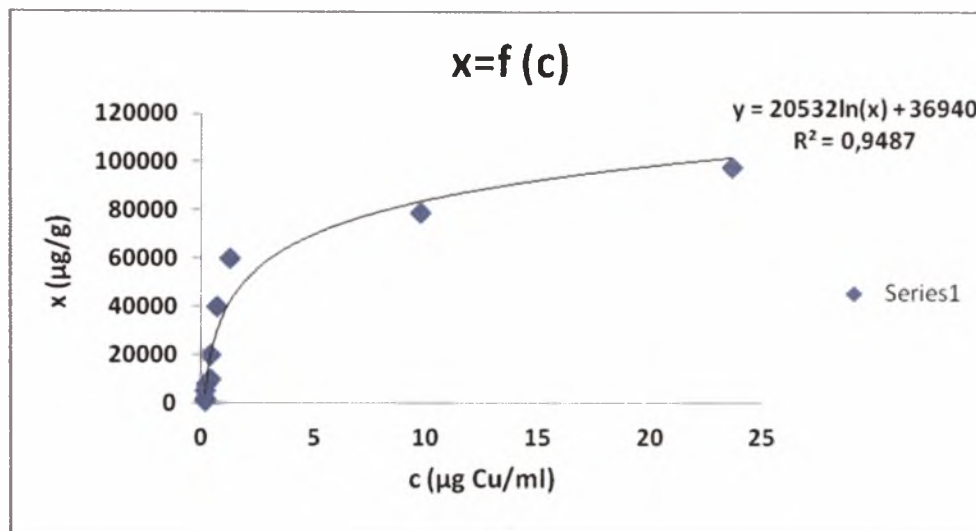
Διάγραμμα 3.1.4.1: Παριστάνει την προσρόφηση του χαλκού από τον Z-G-Y σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα.

Από το διάγραμμα (3.1.4.6) προκύπτει ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-Y. Η σχέση που συνδέει την αρχική συγκέντρωση με την προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0.9999$ ) και δίδεται από την εξίσωση ( $X = 0,9823Co + 206,32$ ).



Διάγραμμα 3.1.4.2A: Προσρόφηση του χαλκού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία.

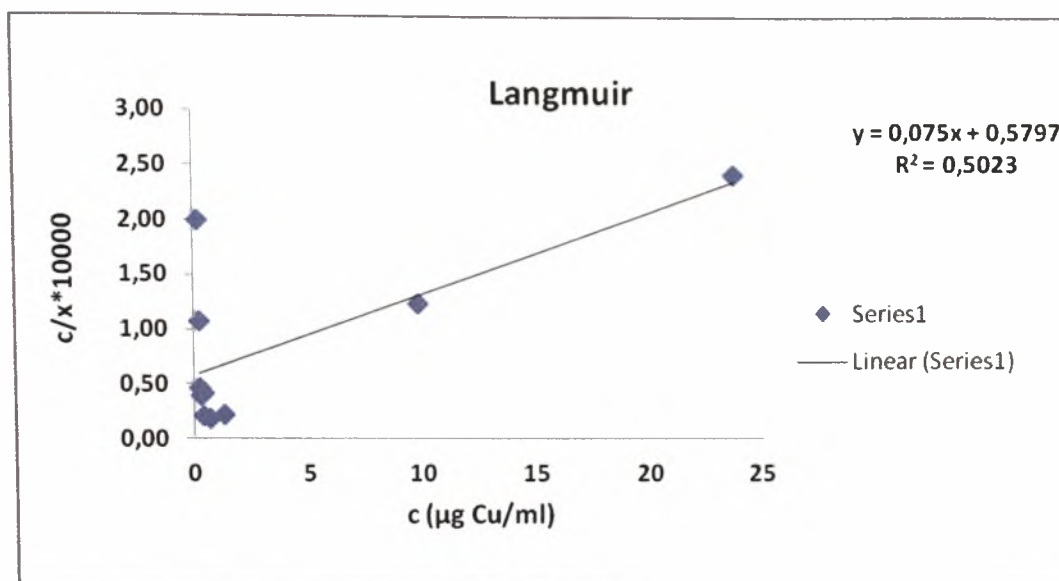
Από το διάγραμμα (3.1.4.2A) προκύπτει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην ισορροπία τόσο αυξάνει και η προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-Y. Η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση στην ισορροπία με προσρόφηση είναι γραμμική ( $R^2 = 0,6926$ ), δίδεται από την εξίσωση ( $X = 3863,5C + 17832$ ).



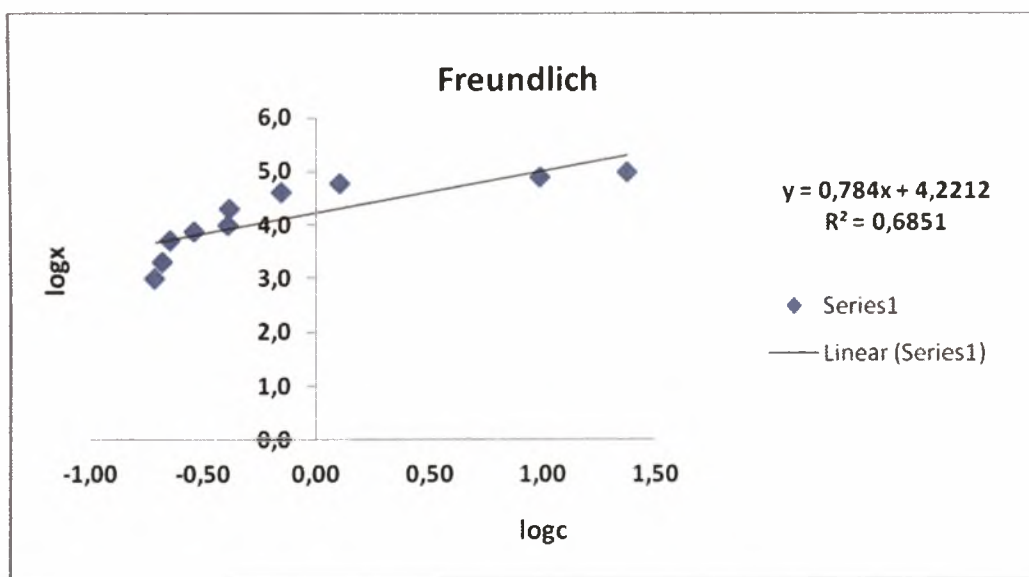
Διάγραμμα 3.1.4.2B: Προσρόφηση του χαλκού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χαλκού στην ισορροπία.

Η σχέση που συνδέει την προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-Y με την συγκέντρωση στην ισορροπία δίδεται από την εξίσωση  $X = 20532\ln(C) + 36940$ ,  $R^2 = 0,9487$ .

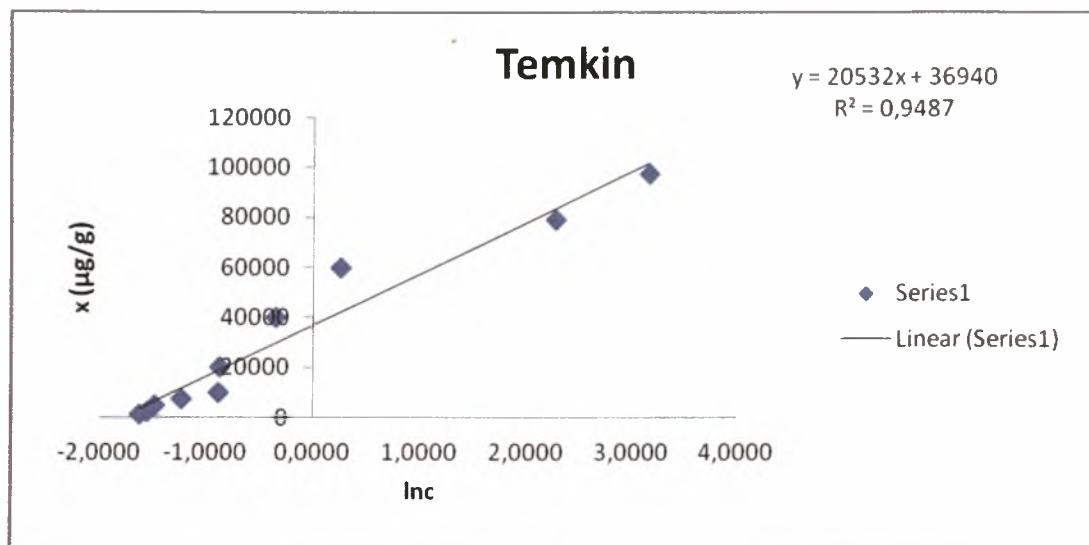
Η εξίσωση του διαγράμματος (3.1.4.2B) ( $X = 20532\ln(C) + 36940$ ,  $R^2 = 0,9487$ ) βοηθά στον υπολογισμό της ποσότητας του Z-G-Y που πρέπει να προστεθεί για να δεσμεύσει τον χαλκό που υπάρχει στο έδαφος, ύδατα και άλλα.



Διάγραμμα 3.1.4.3: Η συγκέντρωση του Cu στην ισορροπία σε μg Cu/ml διαλύματος σε συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης του Cu στην ισορροπία (μg Cu/ml) προς το ποσό του προσροφούμενου Cu ανά γραμμάριο Συστήματος II (Z-G-Y)(μg Cu/g).



Διάγραμμα 3.1.4.4: Συγκέντρωση του Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφούμενη ποσότητα Cu από το Συστήμα II (Z-G-Y).



Διάγραμμα 3.1.4.5: Συγκέντρωση Cu στην ισορροπία σε συνάρτηση με την προσροφώμενη ποσότητα Cu από το το Σύστημα II (Z-G-Y).

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Lagmuir, Frundlich και Temkin (Διαγράμματα 3.1.4.3, 3.1.4.4, 3.1.4.5) προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα είχαν πολύ καλή προσαρμογή στη Temkin ( $R^2 = 0,9487$ ) αλλά όχι τόσο καλή στις Freundlich ( $R^2 = 0,6851$ ) και Lagmuir ( $R^2=0,5023$ ).

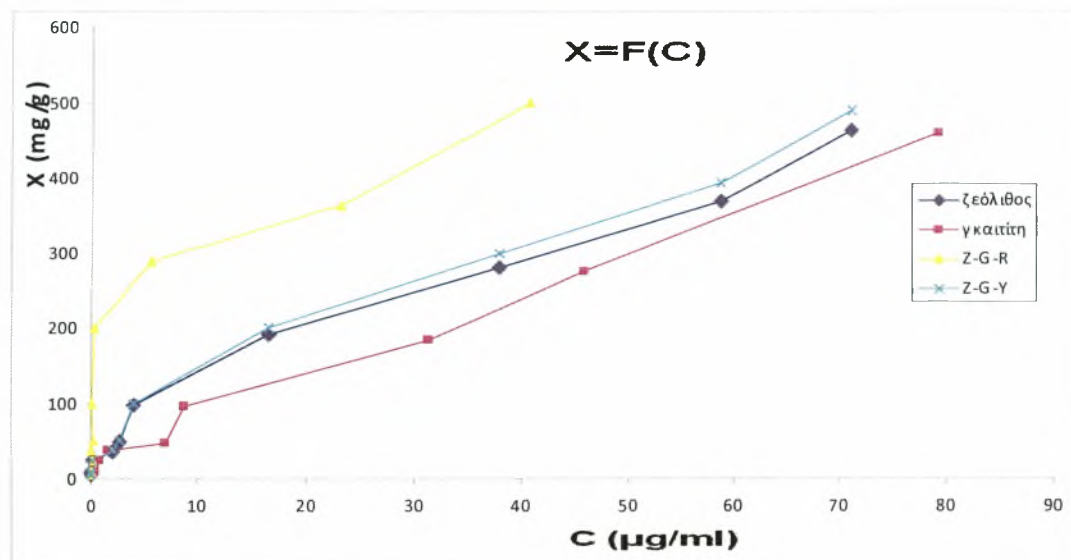
$$(C/X)*10000=0,075C + 0,5797$$

$$1/X_m=0,075/10000$$

$$X_m= 133,333\text{mg/g ζεόλιθου}$$

Η τιμή του συντελεστή γραμμικότητας ( $R^2 = 0,6851$ ) και της σταθεράς  $\beta$  (0,784) επιβεβαιώνουν την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Freundlich ( $\text{Log } X=\alpha+\beta\log C= 4,2212+0,784 \log C$ ,  $0<\beta<1$ ).

## 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



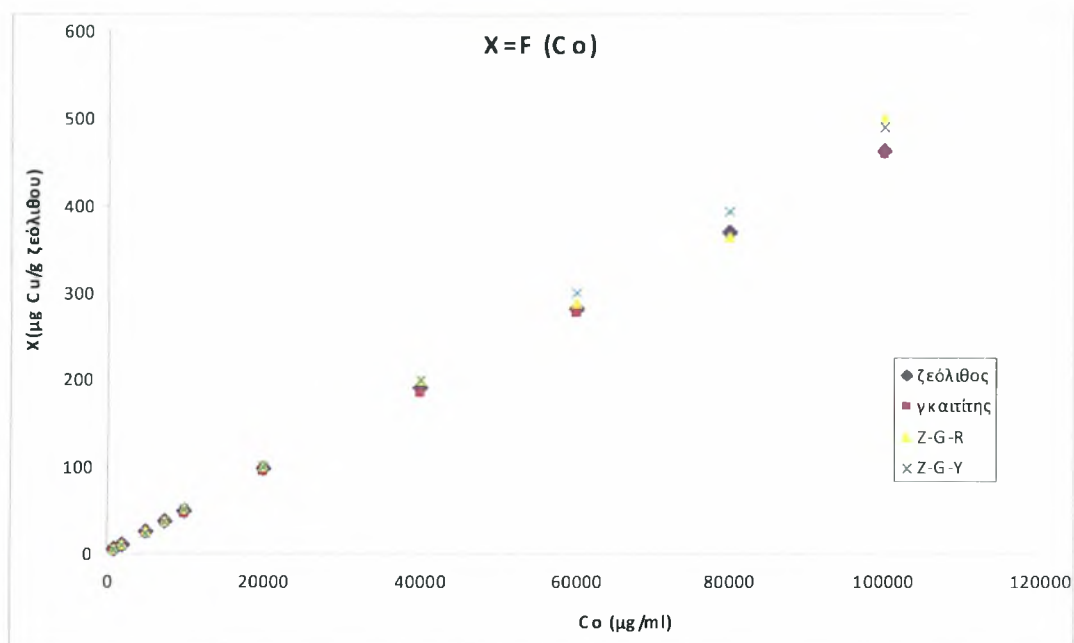
Διάγραμμα 4.A: Προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη, Z-G-R και Z-G-Y συναρτήσει της συγκέντρωσης του χαλκού στην ισορροπία.

Το διάγραμμα (4.A) παριστάνει την προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο, γκαιτίτη, Z-G-R και Z-G-Y συναρτήσει της συγκέντρωσης του χαλκού στην ισορροπία.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (4.A), η προσρόφηση του χαλκού από το σύστημα Z-G-R είναι πολύ μεγαλύτερη όλων των άλλων υλικών που μελετήθηκαν, ακολουθεί αυτή του συστήματος Z-G-Y με μικρή διαφορά από τον ζεόλιθο αλλά αρκετά μεγαλύτερη του γκαιτίτη, ακολουθεί η προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο και τελευταία ακολουθεί αυτή του γκαιτίτη.

Επομένως στην περίπτωση που κληθούμε να προτείνουμε πρόταση αποτοξίνωσης Cu, αν δεν περιοριζόμαστε από το κόστος θα προτείνουμε το σύστημα Z-G-R, διαφορετικά θα προτείνουμε τον ζεόλιθο.





**Διάγραμμα 4.B:** Προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο, γκαϊτίτη, Z-G-R και Z-G-Y συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα.

Το διάγραμμα (4.B) παριστάνει την προσρόφηση του χαλκού από τον ζεόλιθο, γκαϊτίτη, Z-G-R και Z-G-Y συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (4.B), όταν η αρχική συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα κυμαίνεται μεταξύ 0,0 και 40000 μg/ml η προσρόφηση του χαλκού από όλα τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν παρόμοια, καθώς η αρχική συγκέντρωση χαλκού αυξάνεται από 40000 έως 80000 μg/ml η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται από το σύστημα Z-G-Y, ενώ καθώς η συγκέντρωση του χαλκού αυξάνεται από 80000 έως 100000 μg/ml η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται από το σύστημα Z-G-R.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adams, F., 1965. Manganese in Black et al eds. *Methods of Soil Analysis*. Part 2. Agronomy **9**: 1011-1018. *Am. Soc. of Agron. Inc.* Madison. Wis.
- Aristoskaya, T. V., and L.V. Zykina, 1979. *Microorganisms as Indicators of  $R_2O_2$  and Manganese accumulation processes in Soils*. Pochvovedenia. 1. pp 88.
- Audert, H., and M. Pinta, 1977. *Trace Elements in Soils*. Elsevier. Amsterdam. pp 395.
- Boardmann, N. K., 1975. Trace Elements in Photosynthesis In *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. Nicholas, P. J. D. and Egan, A. R. eds. Academic Press. New York. pp 119.
- Bollard E. C., 1953. Manganese Deficiency of Apricot. New Zealand. *Jour. Sci. Tech.* 34 A: 471-472.
- Boyton, D., A. Krochmal, and J. Konency, 1951. Leaf and Soil Analyses for Manganese in Relation to Interveinal Leaf Chlorosis in Some Sour Cherry, Peach and Apple Trees of New York. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* **57**: 1-8.
- Bradfield, R., L. P. Baitjer, and J. Oskamp, 1934. Soils in Relation to Fruit-Growing in New York. Part IV. The Significance of the Oxidation- Reduction Potential in Evaluating Soils for Orchard Purposes. New York (Cornell) Agr. Expt. Sta. Bull. 592.
- Chapman, H. G., G. F. Liebic, and A. P. Vanselow, 1940. *Some Nutritional Relationships, as Revealed by a Study of Mineral Degiciency*.
- Chapman, H. G., G. F. Liebic, and E. R. Parker, 1939. *Manganese Studies on California Soils and Citrus Leaf Symptoms of Deficiency*. Calif. Citograph **24** (12): 427, 454; **25** (1): 11-15.
- Cheshire, M. V., M. L. Berrow, B. Goodman, and C. M. Mundie, 1977. Metal Distribution and Nature of some Cu, Mn and V Complexes in Fumic and Fulvic Fractions of Soil Organic Matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41 pp 1131.
- Chili, L. M., 1954. Manganese and the Biology of the Olive Tree. *Ann. Sper. Agrar.* (Rome) **8**:969-979.
- Cox, F. R., 1968. Development of a Yield Response Prediction and Manganese Soil Test Interpretation for Soybeans. *Agron. J.* **60**: 521-524.
- Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry*, 7: 241- 245p

- Feitnecht, W., H. P.Ostwald and V. Feitnecht-Steimann, 1960. *Helv. Chim. Acta*. **48**. pp 1947.
- Follet, R. H. and W. L. Lindsay, 1971. Changes in DTPA- extractable Zinc, Iron, Manganese and Copper in Soils Following Fertilization. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **35**: 600-602.
- Fried, M. and M. Peech, 1946. The Comparative Effects of Lime and Gypsum Upon Plants Grown on Acid Soils. *Jour. Amer. Soc. Agron.* **38**: 614-623.
- Geering, H. R., J. F. Hodgson, and C. Sdano, 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: IV. The Chemical State of Manganese in Soil Solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**: 81-85.
- Gilkes, R. J., and R. M.McKenzie, 1988. In. *Manganese in Soils and Plants*, eds. Graham, R. D., Hannam, R. J. and Uren, N. C. Kluwer. Dordrecht. Chap.2
- Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. *Minerals and Rocks*, 18.
- Hambidge, G., 1941. *Hunger Sings in Crops*. Pub. by the Amer. Soc. Agron. and the Natl. Fertilizer Assoc. Washington. D. C.
- Hodgson, J. F., H. R. Geering, and W. A. Norvell, 1965. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: Partition Between Complexed and Uncomplexed Forms by Solvent Extraction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **29**: 665-669.
- Kleber, A., R. Mailander and W. Zech, 1998. Stratigraphic Approach to Alteration in Mineral Soils: The Heavy Metal Example. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 1647-1650.
- Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. *Developments in Economic Geology*. Elsevier. Amsterdam 454p
- Leeper, G. W., 1970. *Six Trace Elements in Soils*. Melbourne University Press. Victoria. Australia.
- Letunova, S. V., V. V. Kovalski, and L. P. Bochokova, 1976. Importance of Soil Microflora in Biogenic Migration of Manganese in Manganese Biochemical Province of Georgia. *Agrokhimiya*. **12**. pp 88.
- Marschner, H., V. Ronfield, and M. Kissel, 1986. Pflanzen. *J. Plant Nutr.* **9** pp 695.
- McMurtey, J. E. Jr. 1933. Distinctive Effects of the Deficiency of Certain Essential Elements on the Growth of Tobacco Plants in Solution Cultures. *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull.* **340**.

- McMurtey, J. E. Jr. and W. O. Robinson, 1938. Neglected Soil Constituents that Affect Plant and Animal Development. U. S. Dept. Agr. Yearbook 807-829.
- Mitchell, R. L., 1964. Trace Elements in Soils, in F.E. Bear (ed), *Chemistry of the Soils*. pp 320-368. Reinhold. New York. USA.
- Μήτσιος I.K. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
- Ponnamperuma, F. N., T.A. Loy, and E.M. Tianco, 1969. Redox equilibria in fluded soils: II. The manganese oxide systems. *Soils Science*. **108**: 48-57.
- Rowell, D.L., 1995. *Soil Science, Methods and Applictions*. Longman Group UK Limited.
- Sherman, G. D., J. S. McHargue, and W.S. Hodgings, 1942. Determination of Active Manganese in Soil. *Soil Sci*. **54**: pp253-257.
- Snaider, H. J., 1943. Manganese in some Illinois Soils and Crops. *Soil Sci*. **56**:187-195.
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**: 1273-1285.
- Wada, K., A. Seirayosakol, M. Kimura, and Y. Takai, 1978. The Process of Manganese Deposition. *Soil Sci Plant Nutr*. **24**. pp 319.
- Wadsley, A. D. and A. Walkley, 1951. A. Rev. Pure. *Appl. Chem*. **1**. pp 203.
- Wallace, T., 1951. The Diagnosis of Mineral Deficiemcies in Plants by Visual Symptoms. A color Atlas and Guide. (2<sup>nd</sup> edition). Chemical Publishing. H. M. Stationery Office. London.
- Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p.
- Μήτσιος, I.K. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.

ΛΗΞΗ	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΔΑΝΕΙΖΟΜΕΝΟΥ

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ**

Τηλ.: 24210 7440-11 **93141**



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000105332